

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences

Mention Sciences Appliquées

PAR

Claude MARTY

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de l'enrichissement d'un mélange binaire
par écoulement à travers une paroi microporeuse**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 21 Juillet 1966

devant la commission d'examen

MM. C. EYRAUD

Président

B. CLAUDEL
Y. TRAMBOUZE
J. JOUBERT
D. MASSIGNON

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0031

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences

Mention Sciences Appliquées

PAR

Claude MARTY

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de l'enrichissement d'un mélange binaire
par écoulement à travers une paroi microporeuse**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**soutenues le 21 Juillet 1966
devant la commission d'examen**

MM. C. EYRAUD

Président

B. CLAUDEL
Y. TRAMBOUZE
J. JOUBERT
D. MASSIGNON

Examineurs

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

Professeurs (suite)

MM.	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C. S. U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARQ	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mlle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mlle	THOMAS	Chimie minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mlle	LAMOURE	Biologie végétale
	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférence adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire principal honoraire

M.	ROUX
----	------

A Monsieur le Professeur C. EYRAUD

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A mes Parents, à ma Tante

A ma Femme,

A Christine et Didier,

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur C. EYRAUD, Chef du département. Qu'il me permette de lui exprimer ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ces recherches, la confiance qu'il m'a témoignée et les conseils avisés qu'il m'a prodigués.

Ces recherches ont pu être poursuivies grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique que je remercie en la personne de Monsieur C. FREJACQUES, Chef du Département de Physico-Chimie et de Monsieur D. MASSIGNON.

Que Monsieur B. CLAUDEL, Maître de Conférences, Monsieur J. JOUBERT, Maître de Conférence, Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique et Monsieur D. MASSIGNON trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Il m'est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de Laboratoire pour leur collaboration amicale. Je tiens particulièrement à remercier MM. P. EYRAUD et S. BIENFAIT et Madame VINCENT pour leur aide fructueuse.

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	15
<u>CHAPITRE I - ETUDE DE L'ADSORPTION</u>	17
I - Adsorption localisée	18
II - Chaleur d'adsorption	19
III - Equations d'état des films adsorbés	20
IV - Etude expérimentale	23
V - Résultats expérimentaux	25
VI - Conclusion	31
<u>CHAPITRE II - ADSORPTION DES MELANGES BINAIRES</u>	33
I - Adsorption des mélanges gazeux	33
II - Equilibre des condensats et de la phase liquide	39
<u>CHAPITRE III - ETUDE DE L'ENRICHISSEMENT D'UN MELANGE AZEOTROPIQUE</u>	41
I - Généralités	41
II - Séparation par diffusion gazeuse	43
III - Séparation par diffusion en phase adsorbée et écoulement du condensat capillaire	43
IV - Techniques expérimentales et résultats	44
V - Séparation en phase liquide	48
<u>CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	53
<u>CONCLUSION</u>	59
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	61

SIGNIFICATION DES SYMBOLES

A	:	surface
F	:	pression superficielle
f	:	facteur de séparation
p	:	pression de vapeur
p_o	:	pression de vapeur saturante à la température T_o
Δp	:	différence de pression amont aval
Q	:	chaleur d'adsorption
Q_{iso}	:	chaleur isostérique d'adsorption
Q_L	:	chaleur latente de liquéfaction
R	:	constante des gaz parfaits
r	:	rayon de pore, rayon de ménisque
S	:	efficacité de séparation par effet de masse
V	:	volume molaire
V_m	:	volume adsorbé quand la couche unimoléculaire est complète
$(N''_2)_r$	:	fraction molaire du constituant 2 au titre azéotropique correspondant au ménisque de rayon r
$(N''_2)_p$	:	fraction molaire du constituant 2 au titre azéotropique correspondant à un interface plan
X	:	répartition différentielle des pores
ΔV	:	variation de volume des pores dont les rayons sont compris dans l'intervalle ΔR
α	:	énergie d'interaction
θ	:	taux de recouvrement
σ	:	tension superficielle

INTRODUCTION

La diffusion de gaz ou de vapeur dans les milieux perméables à faibles rayons de pores a fait l'objet de nombreuses études. Les phénomènes d'enrichissement de mélanges binaires par diffusion à travers des parois poreuses ont pris une importance considérable en raison du développement industriel de la séparation isotopique de l'uranium. Les lois qui régissent l'écoulement de gaz parfaits en régime moléculaire ont pu être établies et vérifiées par l'expérience de façon satisfaisante.

Par contre les résultats de la séparation de mélanges binaires pour des pressions relatives élevées ne sont plus prévisibles. Il nous a semblé qu'il était impossible d'élucider le mécanisme de la séparation sans avoir une connaissance préalable des propriétés de l'interface gaz-solide.

Nous avons entrepris l'étude expérimentale du phénomène d'adsorption afin de définir les caractéristiques texturales du corps poreux et l'état des molécules adsorbées. Différents essais dynamiques mettant en oeuvre la diffusion de la vapeur ou l'écoulement en phase liquide d'un mélange binaire azéotropique ont mis en évidence le rôle fondamental de la phase adsorbée.

CHAPITRE I

ETUDE DE L'ADSORPTION

Lorsqu'un gaz est mis en présence d'un solide la concentration des molécules à l'interface gaz-solide est généralement supérieure à celle de la phase gazeuse. La rétention des molécules sur la surface est appelée adsorption. Celle-ci peut être une adsorption physique si les liaisons mises en jeu entre les molécules et la surface solide sont du type de VAN DER WAALS. La chaleur d'adsorption est généralement supérieure à la chaleur latente de liquéfaction, elle reste cependant du même ordre de grandeur. Par contre, de fortes énergies de liaison caractérisent l'adsorption chimique. Les molécules adsorbées sont dans ce cas maintenues rigidement à la surface du solide par de véritables liaisons de covalence ou d'électrovalence.

L'adsorption physique a donné lieu à de nombreuses théories permettant de déterminer les principales caractéristiques des corps poreux (surface spécifique, volume et rayons de pore).

Nous allons considérer les différents modèles qui ont été proposés pour rendre compte de l'adsorption physique.

I - ADSORPTION LOCALISEE

1 - Adsorption en couche monomoléculaire

Dans l'hypothèse où la surface du solide peut être considérée comme homogène, LANGMUIR montre que l'équation

$$p = K \frac{\theta}{1 - \theta}$$

rend compte du phénomène d'adsorption.

2 - Adsorption sur plusieurs couches

BRUNAUER, EMMETT, TELLER (1) appliquent le raisonnement de LANGMUIR à chaque couche successive de molécules. La chaleur d'adsorption de la première couche est supposée constante, pour les couches suivantes les chaleurs d'adsorption sont considérées égales à la chaleur latente de liquéfaction Q_L .

$$Q_2 = Q_3 = \dots = Q_L$$

La transformée linéaire de l'équation de B. E. T.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

donne la valeur du volume V_m , correspondant à une couche monomoléculaire complète sur la surface, et de la constante $C = \text{Exp}(Q_1 - Q_L)/RT$. La connaissance de l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée permet alors de calculer la surface spécifique du milieu poreux.

II - CHALEUR D'ADSORPTION

Pour déterminer l'énergie de liaison réelle, nous utiliserons l'équation de CLAPEYRON. Elle établit une corrélation entre la quantité de chaleur Q_{1-2} nécessaire pour un changement d'état, la pression p et la variation de volume spécifique $V_2 - V_1$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{1-2}}{T(V_2 - V_1)}$$

Si l'on néglige le volume spécifique du liquide par rapport à celui de la vapeur, considérée comme un gaz parfait, ce qui dans le cas des liquides usuels introduit une erreur négligeable, on obtient l'équation simplifiée de CLAPEYRON :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{1-2} P}{R T^2}$$

On peut définir la chaleur isostérique d'adsorption (quantité différentielle relative à un mole) par :

$$Q_{iso} = R T^2 \frac{\delta \text{Log } P}{\delta T}$$

L'intégration de cette grandeur entre deux limites bien définies du taux de recouvrement conduit à la chaleur intégrale d'adsorption.

Divers procédés expérimentaux peuvent être utilisés pour déterminer les énergies de liaison. Le calcul peut s'effectuer à partir des isothermes d'adsorption obtenues à des températures voisines. La méthode calorimétrique et, récemment, la méthode diélectrique (2) et la résonance magnétique nucléaire constituent autant de moyens d'investigations.

Afin d'expliquer la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement, diverses hypothèses ont été formulées (3, 4) :

- interaction des molécules adsorbées,
- hétérogénéité de la surface,
- nature de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Par ailleurs différents états ont été imaginés pour représenter les molécules adsorbées sur la surface. Nous allons les examiner et rappeler les équations des isothermes correspondantes.

III - EQUATIONS D'ETAT DES FILMS ADSORBES

Parmi les nombreux travaux sur la thermodynamique de l'adsorption nous ne citerons que les articles généraux (5 - 8). Les divers modèles que nous allons décrire considèrent l'adsorbat comme un fluide bi-dimensionnel.

1 - Gaz bi-dimensionnel

Supposons que les molécules adsorbées jouissent sur la surface du solide, d'une liberté totale de déplacement parallèlement à cette surface à l'exclusion de mouvements perpendiculaires : le film adsorbé est alors assimilable à un gaz bi-dimensionnel. En première approximation on peut considérer ce gaz comme parfait et admettre comme équation d'état l'expression

$$F \cdot A = R \cdot T$$

F est la pression superficielle en dyne.cm⁻¹

A est la surface en cm² disponible pour une molécule

$R = 8,31 \cdot 10^7$ erg . ° K⁻¹ . mole⁻¹

Si nous introduisons l'équation de GIBBS

$$dF = -\frac{R \cdot T}{A} d \text{Log } P$$

nous obtenons l'équation de l'isotherme : $p \cdot A = K$

2 - Introduction de la co-surface

On peut apporter une première correction à l'équation d'état précédente en introduisant le terme de co-surface. On tient compte ainsi du fait que les molécules ne sont pas ponctuelles et qu'il ne peut s'en fixer qu'un nombre limité sur une surface donnée. L'équation

$$F (A - b_2) = R T$$

établie par VOLMER s'écrit en fonction du taux de recouvrement θ :

$$F (1 - \theta) = R T$$

L'emploi de l'équation de GIBBS permet d'obtenir l'équation de l'isotherme :

$$p = k \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \frac{\theta}{1 - \theta}$$

3 - Introduction des forces intermoléculaires

Quand la concentration dans la couche adsorbée est importante, on peut faire intervenir les interactions molécules - molécules en écrivant une équation d'état du même type que celle de VAN DER WAALS :

$$(F + \frac{a_2}{A^2}) (A - b_2) = R T$$

a_2 sera positif dans le cas d'une attraction entre molécules, négatif dans le cas contraire.

En utilisant à nouveau l'équation de GIBBS, on obtient l'équation de l'isotherme :

$$p = k \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2 a_2 \theta}{A_0 R T} \right]$$

Le facteur k exprime l'importance des forces d'adsorption, tandis que le terme $\exp - \frac{2 a_2 \theta}{A_o R T}$ est fonction des interactions dans la couche adsorbée.

4 - Equation de KISELEV

Parmi les autres équations proposées pour décrire l'état de l'adsorbat, signalons l'équation de KISELEV introduite par des considérations d'équilibre telles que :

molécule de vapeur + surface libre = complexe isolé

complexe isolé + complexe isolé = complexe horizontal double

etc...

Pour chaque cas on définit des constantes d'équilibre :

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p \cdot \theta_o} \quad K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_1 \cdot \theta_o} \quad \dots \dots \quad K_n$$

où θ_n est la fraction de surface occupée par les complexes d'ordre n .

Si l'on considère $K_2 = K_3 = \dots = K_n$ l'équation de l'isotherme est :

$$\frac{P_o}{p} \frac{\theta}{1 - \theta} = K_1 + K_1 K_n$$

La constante K_n tient compte des forces existant entre les molécules adsorbées, K_1 représente les interactions adsorbat - adsorbant.

IV - ETUDE EXPERIMENTALE

1 - Détermination de la surface spécifique et des isothermes

Nous avons utilisé une thermobalance UGINE-EYRAUD (9) dont le schéma de principe est reproduit figure I.1. Une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure (6) maintiennent un vide que l'on contrôle à l'aide d'une jauge Mac-Leod. Le corps poreux (1) est suspendu au fléau de la balance. A l'extérieur du tube laboratoire, nous avons disposé un four (2). Le dégazage de l'échantillon s'effectue à 140°C, pendant plusieurs heures, en mettant la thermobalance en communication avec la rampe à vide à l'aide du robinet (8). Le thermocouple fixé contre le corps poreux permet de mesurer la température.

Le corps poreux ayant atteint la température désirée on procède à l'adsorption. L'enceinte de mesure est isolée de la rampe à vide par le robinet (8). Le produit à adsorber est contenu dans l'ampoule (4). Un manomètre différentiel (5) à acide sulfurique concentré ($d = 1,836$) permet la lecture de la pression établie par le jeu du robinet (9).

Les isothermes ainsi obtenues donnent à l'aide de la transformée linéaire de B.E.T. la surface spécifique du corps poreux. Parmi les relations citées précédemment, on peut chercher celle qui représente le mieux l'état des molécules adsorbées.

Nous n'avons pu tracer les isothermes à la désorption, car notre installation en verre comportait des rodages. La présence de la graisse ayant adsorbé les hydrocarbures, et les restituant lors de la désorption, perturbait les mesures.

2 - Détermination du rayon de pores moyen

Nous avons utilisé un perméamètre classique à argon. La connaissance du débit Q_m à travers la membrane, de la pression absolue $\bar{p}$ et de la différence de pression Δp de part et d'autre du corps poreux permettent de tracer la courbe :

$$K = \frac{Q_m}{\Delta p} = A \frac{r^4}{l} \bar{p} + \gamma B \frac{r^3}{l}$$

où la perméabilité K est une fonction linéaire de la pression moyenne $\bar{p}$.

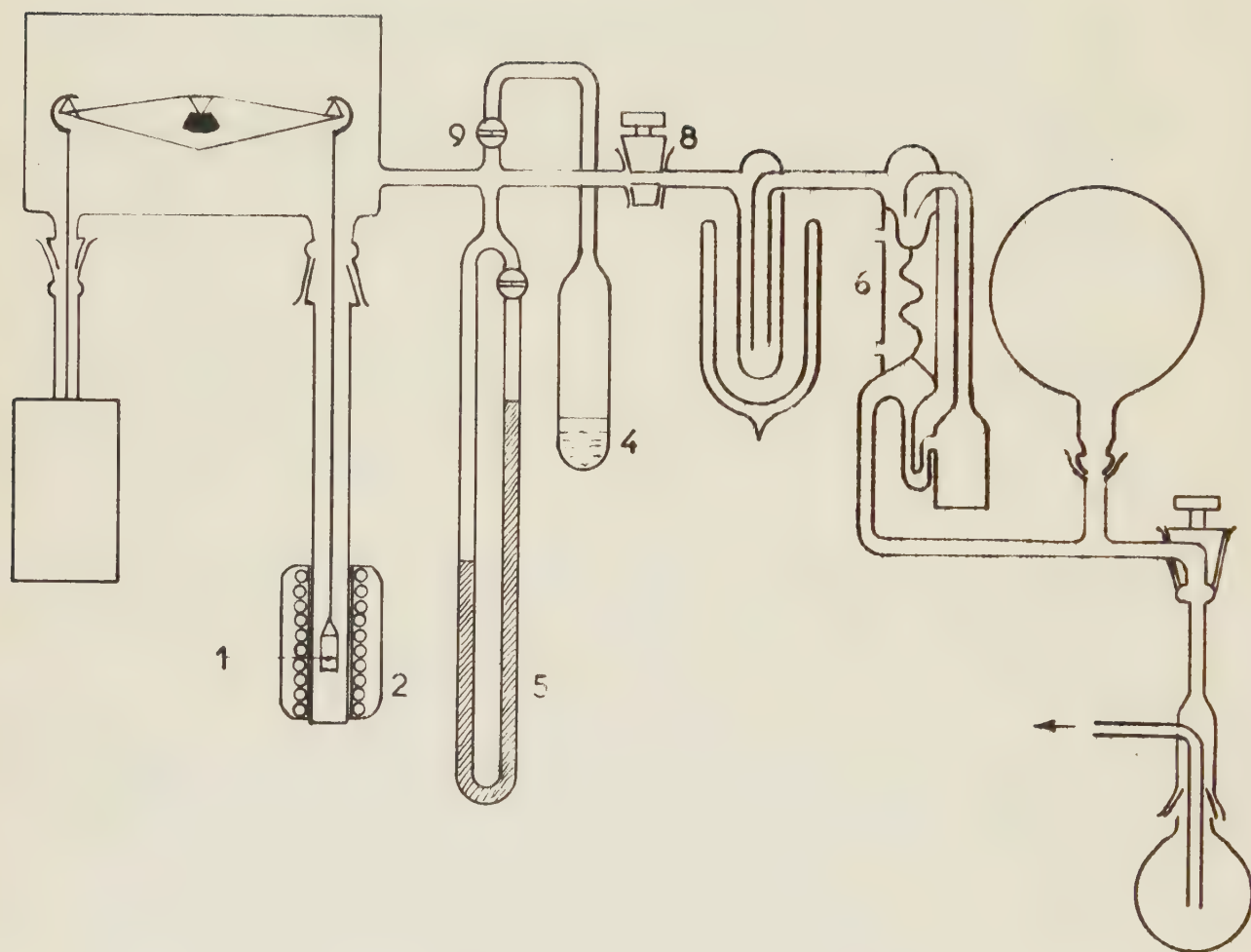


Figure I. 1. Thermobalance UGINE-EYRAUD

L'ordonnée à l'origine et la pente fournissent le rayon de pore moyen $\bar{r}$, connaissant la valeur des coefficients A, γ , B pour le gaz considéré.

3 - Détermination de la répartition des rayons de pores

Au moyen de la thermobalance (figure I.1), nous avons déterminé, à partir des isothermes de désorption d'azote, la répartition des rayons de pores des membranes d'alumine.

Une deuxième étude, dite "dynamique" (10), consiste à faire passer sur l'échantillon, porté à la température de l'azote liquide, un mélange gazeux (hélium + 10 % azote). Une cellule de conductibilité thermique analyse de façon permanente la composition du mélange à l'aval de la masse poreuse (figure I.2).

Les spectres de répartition des pores (figure I.3) fournis par ces deux méthodes coïncident bien pour les rayons inférieurs à 150 angströms. Pour les rayons supérieurs, il apparaît une divergence importante qui peut provenir des difficultés rencontrées pour apprécier exactement la température.

En effet, la pression relative P/P_0 sert à déterminer le rayon de ménisque du condensat dans les capillaires. L'imprécision sur cette donnée peut, dans le cas de pressions relatives proches de l'unité, introduire des erreurs sur la valeur du rayon des ménisques.

Le rayon moyen de 150 angströms trouvé en perméamétrie permet de penser que le pic observé vers 35 angströms, sur la courbe de répartition, correspond à des pores borgnes ne participant pas au débit.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Isothermes - Surface spécifique

Nous reproduisons ci-après les isothermes d'adsorption à 17°C et 26°C du benzène (figure I.4) et du cyclohexane (figure I.5).

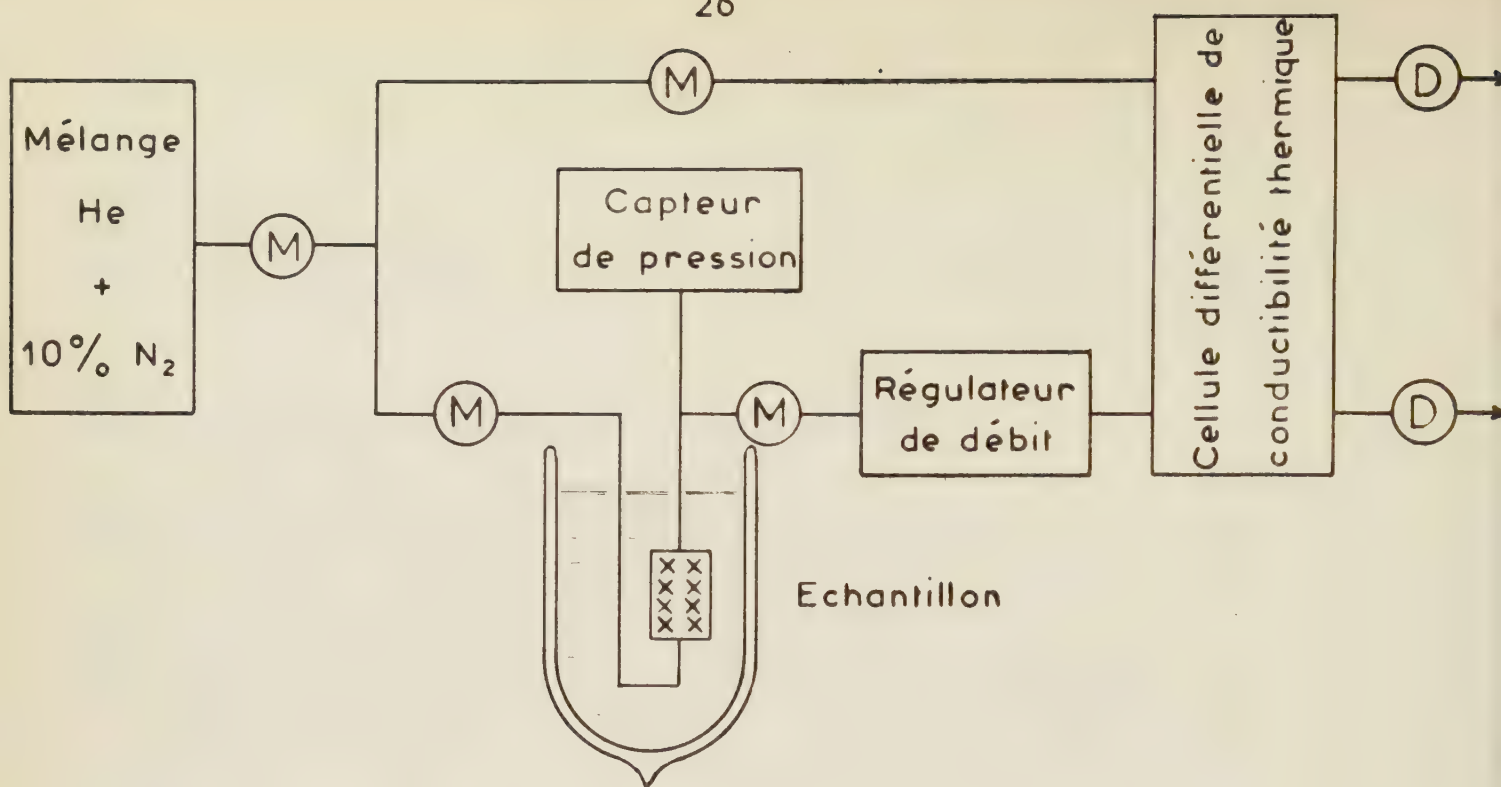


Figure I. 2. Dispositif de mesure de la répartition des rayons des pores.

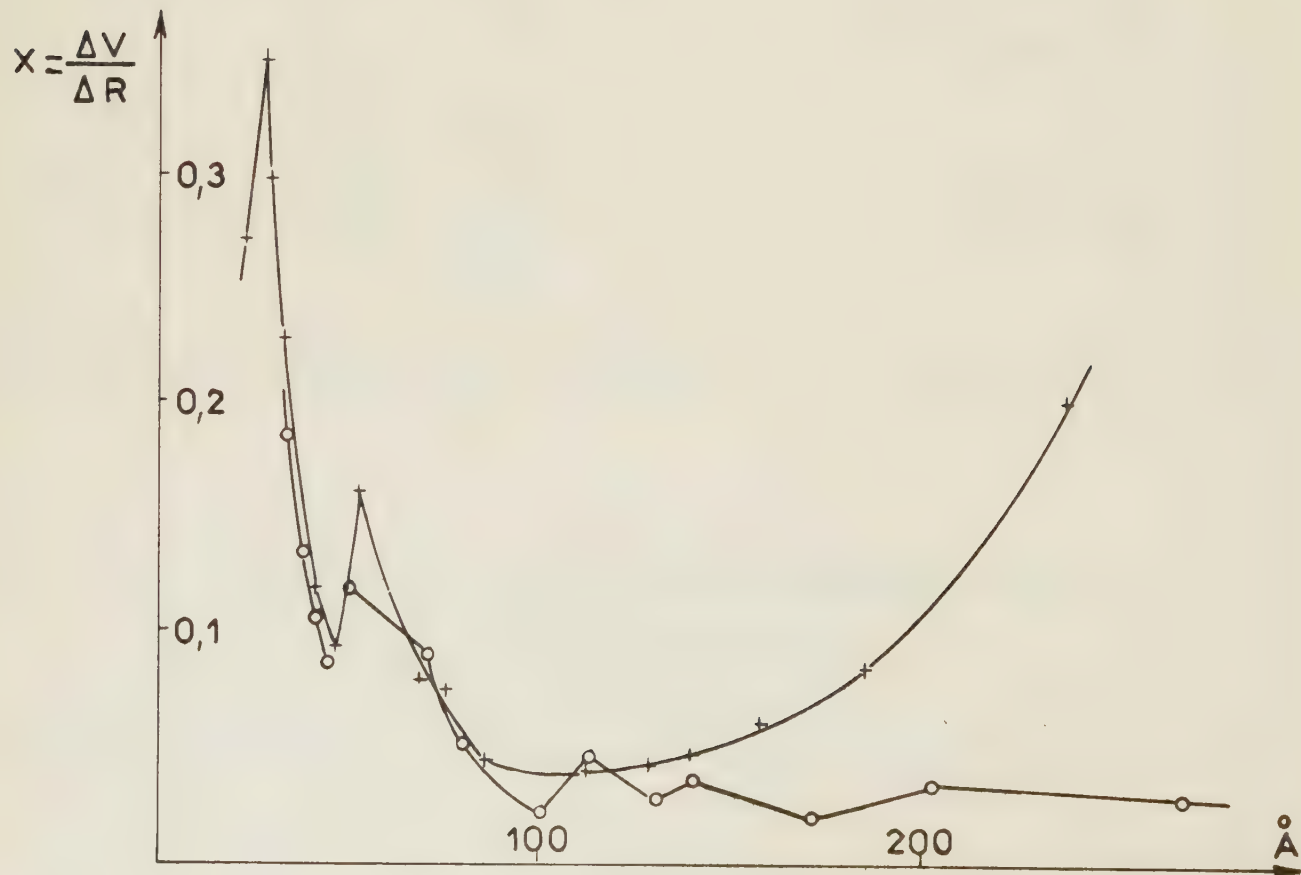


Figure I. 3. Répartition des pores de la membrane d'alumine.
(° méthode gravimétrique + méthode dynamique.)

Les membranes d'alumine θ utilisées ont subi un frittage à haute température. La surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. (adsorption d'azote à la température de l'azote liquide) est de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'application de la transformée de B.E.T. aux isothermes des hydrocarbures donne une surface spécifique de $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cette valeur moindre peut s'expliquer soit par le choix d'un encombrement moléculaire ne représentant pas celui d'une molécule adsorbée, soit par le fait que la chaleur d'adsorption de la première couche n'est pas constante comme le suppose la théorie de B.E.T.. En effet la chaleur isostérique d'adsorption (figure I.6) décroît quand le taux de recouvrement augmente. EYRAUD (2) a émis une hypothèse identique lors de la détermination de la surface spécifique de l'alumine par adsorption d'eau.

2 - Chaleur isostérique d'adsorption

La décroissance de la chaleur d'adsorption (figure I.6) peut être attribuée soit à l'existence de sites d'adsorption à forte énergie qui seraient occupés en premier, soit aux interactions entre molécules adsorbées quand la concentration superficielle augmente.

On remarquera sur la figure I.6 que l'énergie d'adsorption du benzène est bien supérieure à celle du cyclohexane quelle que soit la quantité adsorbée.

3 - Nature des films adsorbés

Nous venons de voir que la théorie de B.E.T. s'applique de façon imparfaite aux systèmes alumine-benzène ou alumine-cyclohexane.

La relation de VOLMER admet une représentation linéaire dans le cas du cyclohexane (figure I.7). Il n'en est pas de même pour le benzène, la variation de pente de la courbe correspondante traduit la diminution de l'intensité des forces d'adsorption quand le taux de recouvrement de la surface augmente.

L'équation de VAN DER WAALS n'est pas satisfaite (figure I.8). La pente variable permet de penser que les interactions molécules-molécules apparaissent seulement lorsque la première couche se complète.

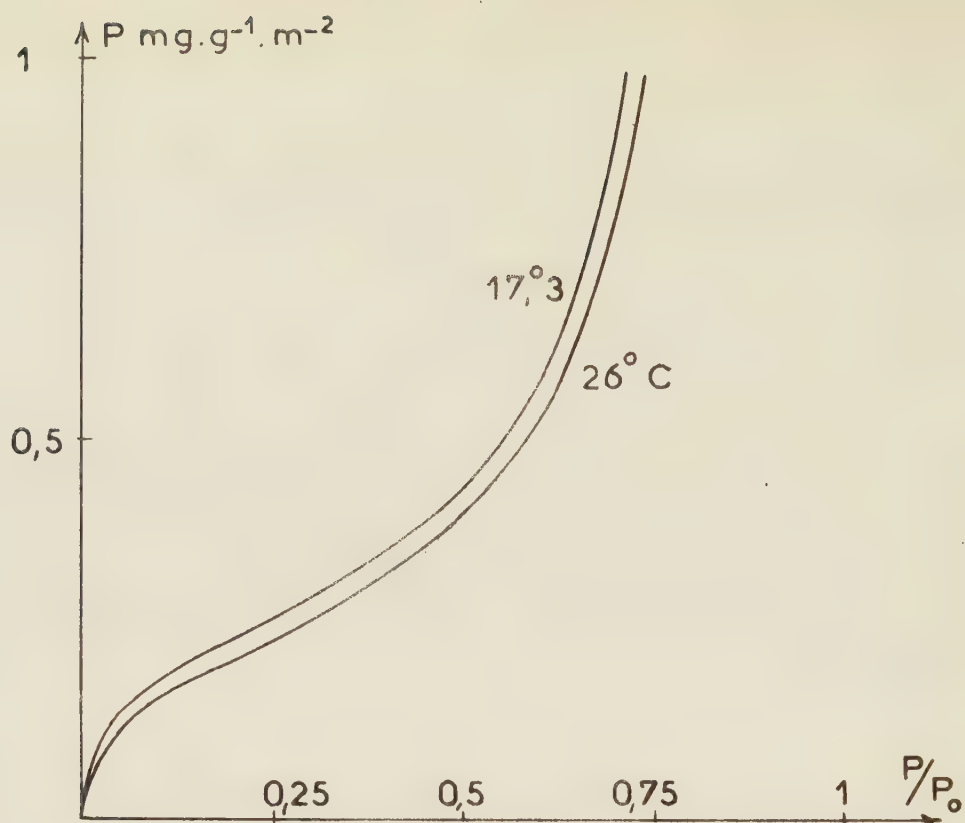


Figure I.4. Isothermes d'adsorption du benzène sur l'alumine poreuse.

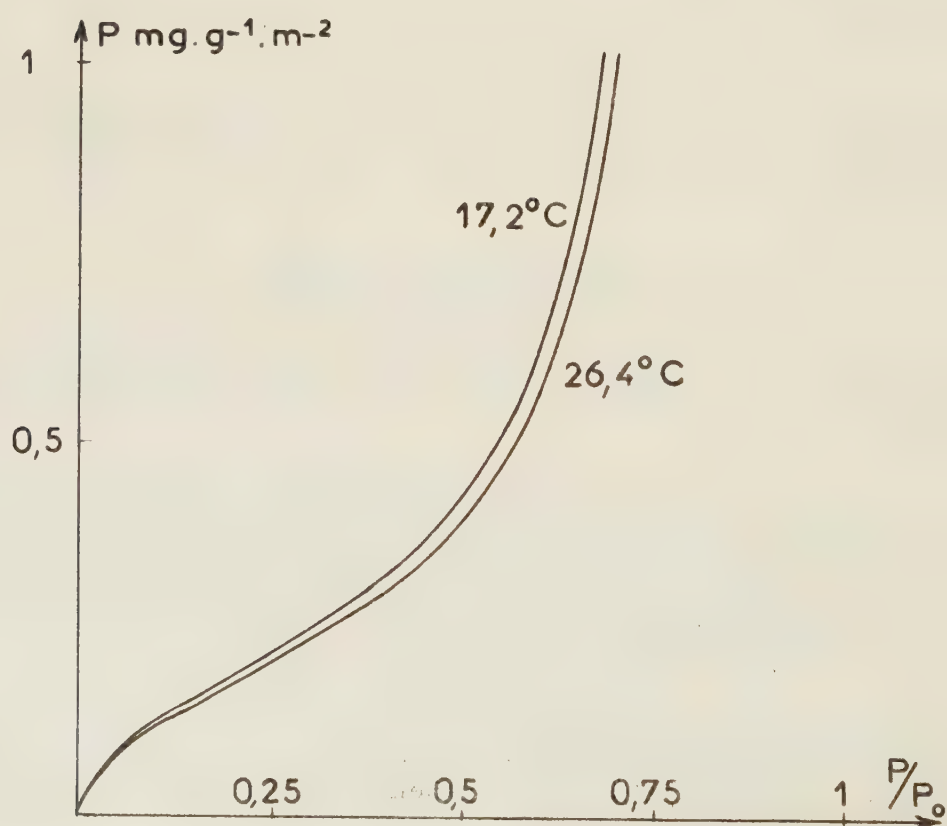


Figure I.5 Isothermes d'adsorption du cyclohexane sur l'alumine poreuse.

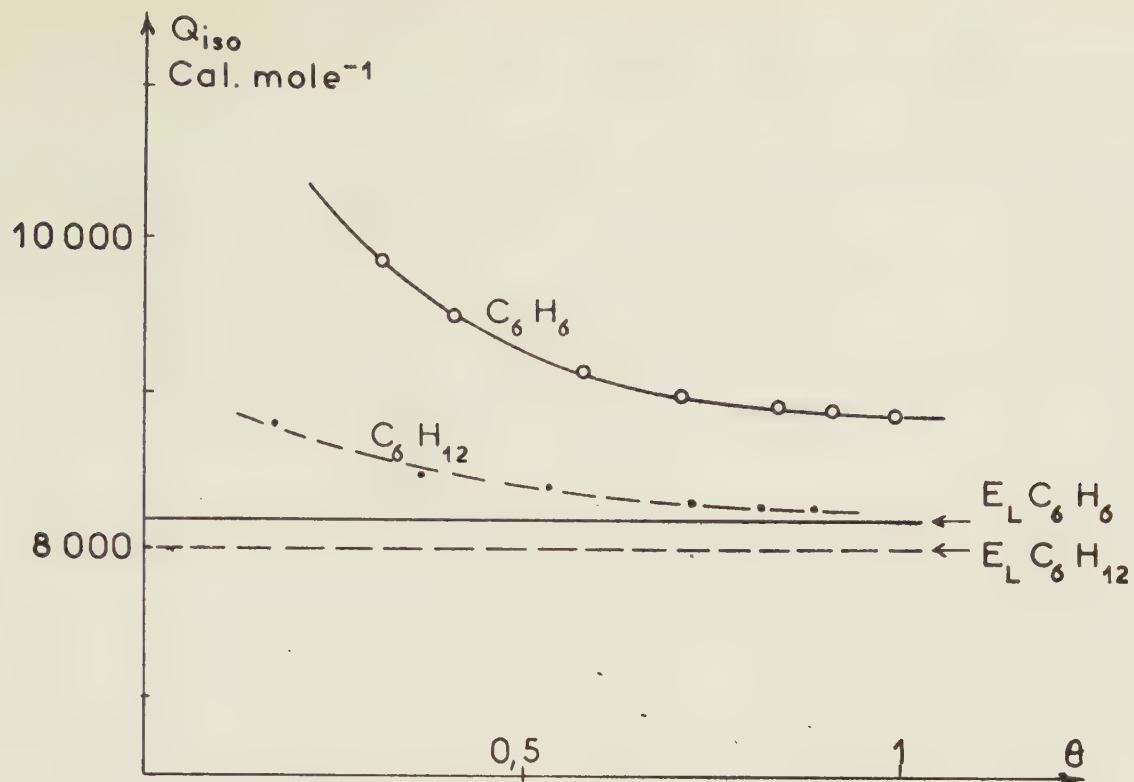


Figure I. 6. Chaleur isostérique d'adsorption sur l'alumine poreuse

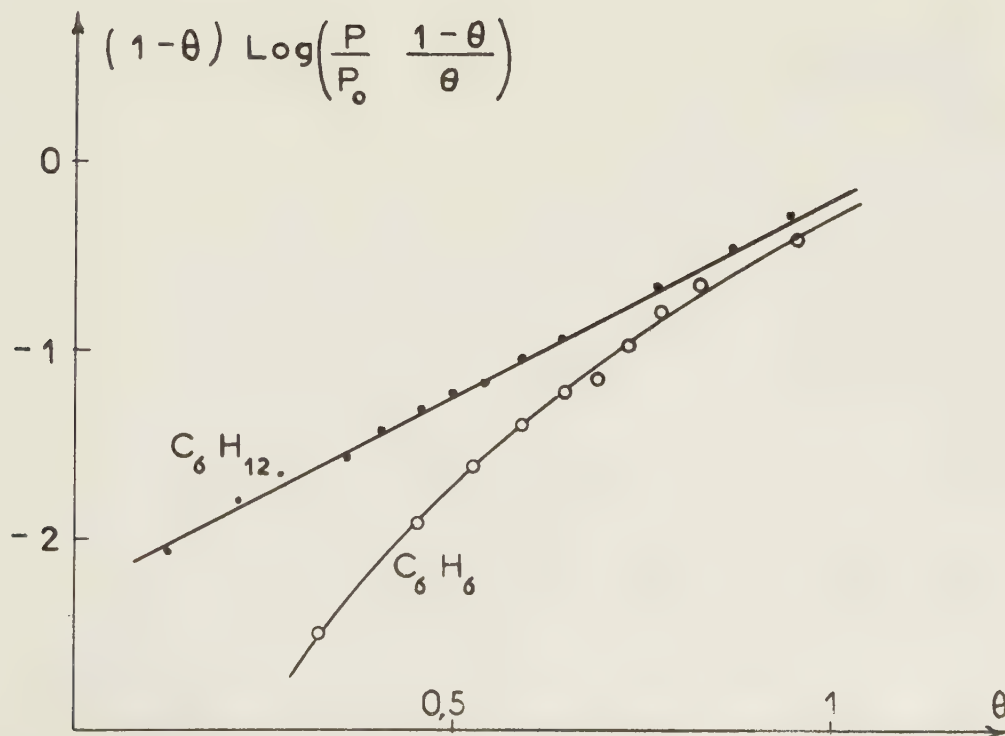


Figure I. 7 Transformée de VOLMER des isothermes d'adsorption.

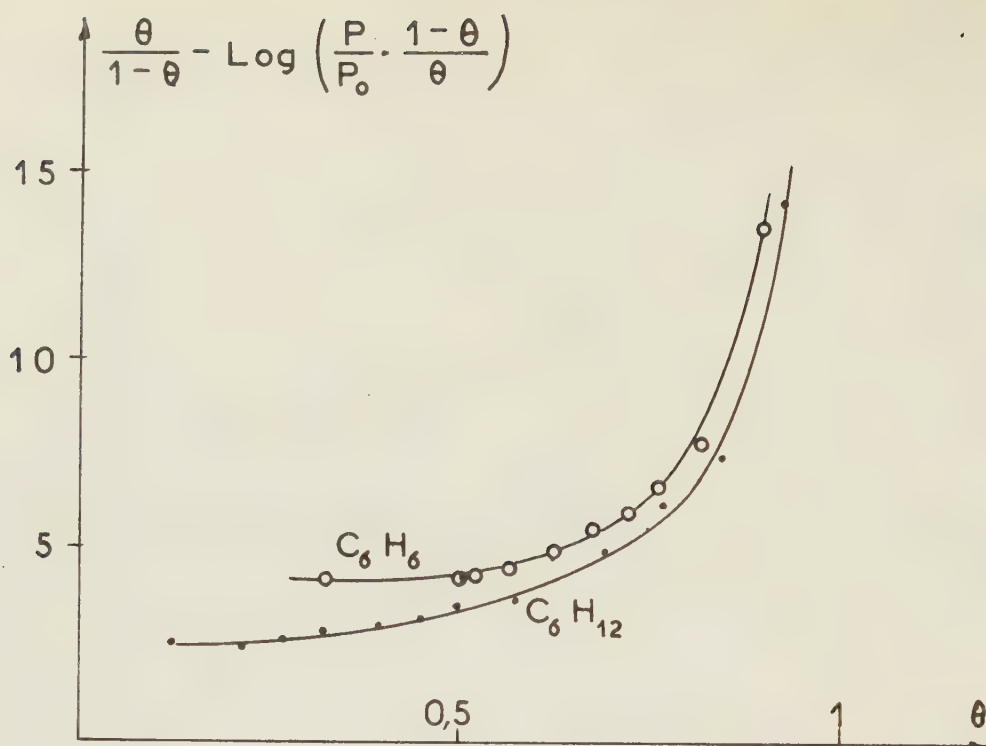


Figure 1.8 Transformée de VAN DER WAALS des isothermes d'adsorption.

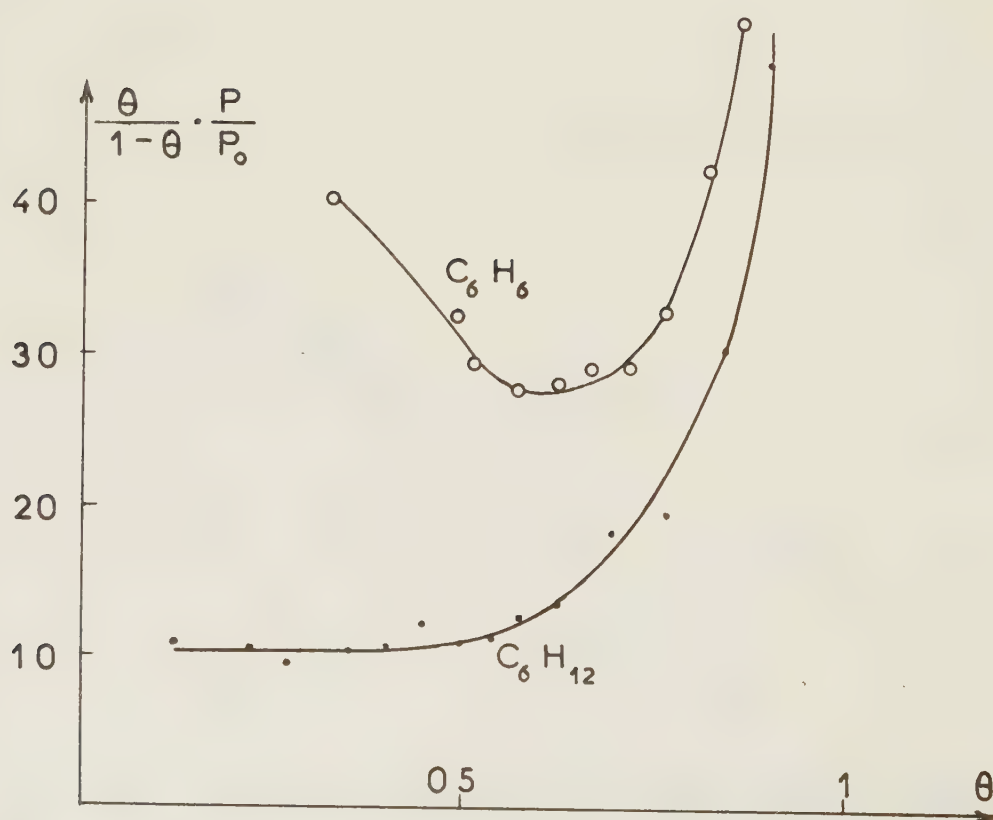


Figure 1.9 Transformée de KISELEV des isothermes d'adsorption

L'adsorption ne répond pour aucun des deux hydrocarbures à la relation de KISELEV, comme le montre la transformée de la figure I.9. Il est cependant intéressant de noter la forme différente des courbes. La représentation graphique fait apparaître dans le cas du benzène deux zones distinctes : pour un taux de recouvrement inférieur à 0,5 l'adsorption est énergique, pour des densités superficielles plus élevées, l'apparition des interactions moléculaires entraîne une variation identique à celle observée pour le cyclohexane.

VI - CONCLUSION

L'examen précédent de l'état de l'adsorbat permet, sans toutefois donner lieu à une étude quantitative, de considérer les molécules adsorbées de cyclohexane comme un gaz bidimensionnel quel que soit le taux de recouvrement. Le benzène semble cependant jouir d'une mobilité superficielle moindre, même lorsque la couche unimoléculaire est presque complète.

CHAPITRE II

ADSORPTION DES MELANGES BINAIRES

I - ADSORPTION DES MELANGES GAZEUX

1 - Introduction

Les théories que nous avons citées précédemment, dans le cas des corps purs, peuvent être étendues aux mélanges (11). Les relations théoriques établies dans ce cas ont été appliquées avec plus ou moins de succès à divers systèmes solide-vapeurs (12).

De nombreux travaux (13, 15) ont mis en évidence une adsorption sélective de mélanges binaires de gaz permanents et d'hydrocarbures sur des adsorbants tels que : charbon, silica gel, alumine, acétate de cellulose, etc... Cependant ces divers résultats ne permettent pas d'établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques (moment dipolaire, polarisabilité, chaleur d'immersion, ...) et l'adsorption préférentielle de l'un des constituants.

Nous nous limiterons, après un rappel bibliographique succinct, à l'étude expérimentale de l'équilibre d'adsorption.

SZEPEZY et collaborateurs (16) montrent que la différence de composition entre l'adsorbat et la vapeur dépend du titre initial, pour des mélanges éthylène-éthane et éthane-propane.

REEDS et KAMMERMEYER (17) étudient l'adsorption du mélange benzène-méthanol, à différentes températures, sur du verre poreux. Par analogie avec la définition d'un azéotrope liquide-vapeur, ils signalent l'existence d'un azéotrope vapeur-adsorbat de composition différente.

ETHERINGTON et son équipe (18) expérimentent avec des vapeurs d'hydrocarbures sur du charbon actif afin de déterminer l'équilibre d'adsorption des corps purs et de leurs mélanges

Par ailleurs, DEFAY et PRIGOGINE (19) ont analysé théoriquement l'influence de la courbure des ménisques sur l'équilibre d'un mélange binaire. Ils ont proposé une relation qui prévoit une modification du titre azéotropique :

$$(N''_{2a})_r - (N''_{2a})_p = - \frac{\frac{\nabla}{\delta N''_2}}{\alpha + (v''_1 - v''_2) \frac{\frac{\delta \nabla}{\delta N''_2}}{\alpha} \frac{1}{r}} \text{ Log } \frac{\alpha + (v''_1 - v''_2) \frac{\frac{\delta \nabla}{\delta N''_2}}{\alpha} \frac{1}{r}}{\alpha}$$

Une application numérique au mélange n-hexane-iodure d'éthyle montre que le titre azéotropique devrait être théoriquement modifié de 10 % pour un rayon de ménisque de 100 angströms.

Nous nous sommes proposé de déterminer expérimentalement la composition des condensats (20).

2 - Etude expérimentale

Le dispositif expérimental de la figure II.1 associé à un chromatographe en phase vapeur permet de préciser la composition de la phase adsorbée.

Afin d'éviter la présence de graisses et de caoutchouc, absorbants des hydrocarbures, l'appareillage a été réalisé en utilisant uniquement de l'acier inoxydable et du verre pyrex.

Le corps poreux (1), contenu dans une nacelle, est introduit dans la chambre délimitée par les vannes V_1 , V_2 , V_3 . Les volumes morts de cette enceinte ont été réduits au minimum. Un évaporateur, thermostaté à une température T, une pompe volumétrique à double effet complètent le circuit d'adsorption.

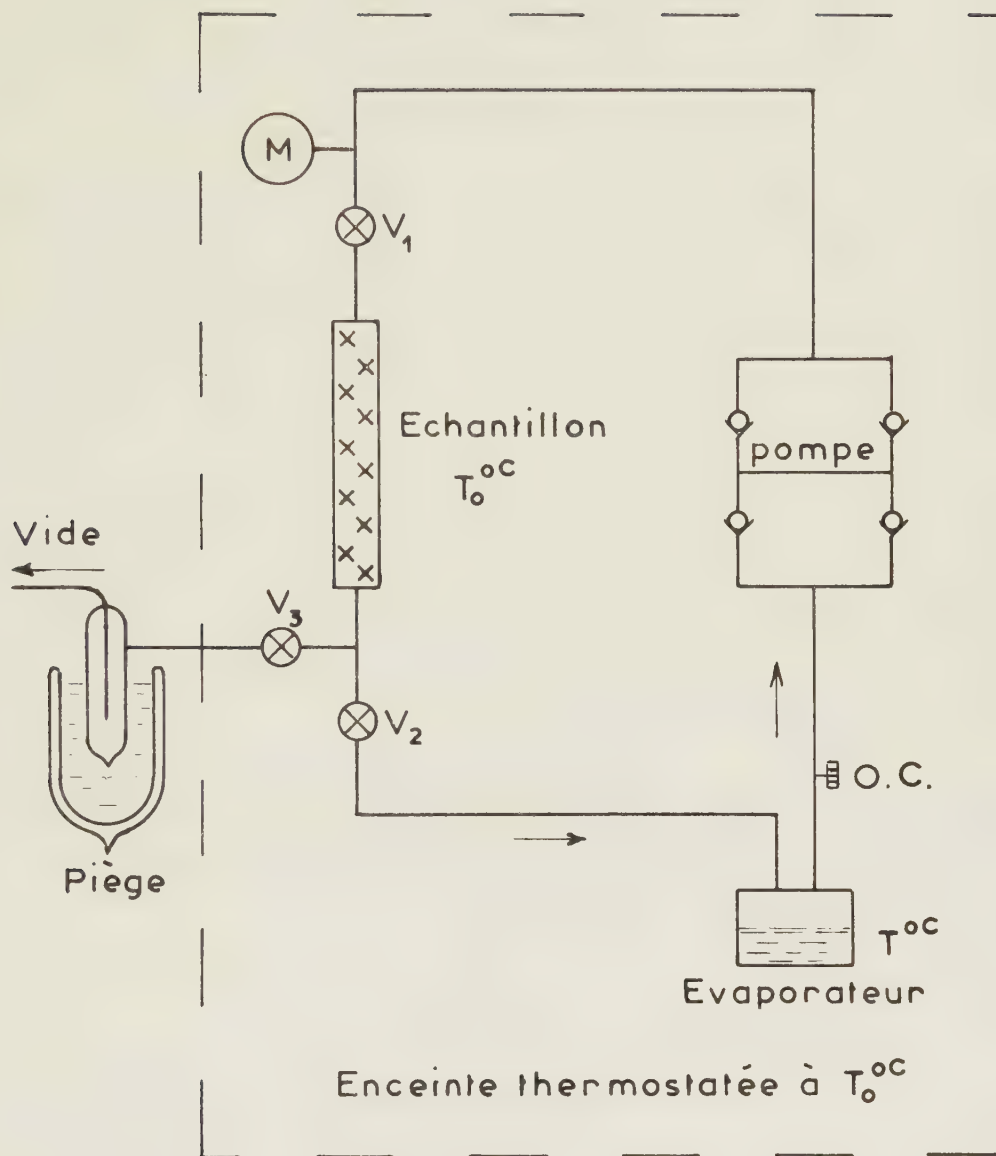


Figure II.1: Appareillage pour l'étude des équilibres vapeur-CONDENSAT

La pompe aspirante-refoulante est à entraînement magnétique : un aimant permanent puissant, animé d'un mouvement de va et vient, entraîne un piston en téflon dans lequel on a logé des tiges en fer doux. Les clapets (billes de téflon) reposent sur des sièges rodés. Leur poids très faible permet d'assurer un refoulement des vapeurs avec une surpression également très faible. Cette particularité s'avérera très importante quand nous étudierons la séparation par diffusion du mélange binaire. Ainsi conçue, la pompe peut assurer un débit de vapeur de 60 litres/heure dans un circuit dont les pertes de charge n'excèdent pas 5 mm de mercure, avec des fluctuations de pression inférieures à 0,1 mm de mercure. Il est à noter que le faible poids des clapets ne permet pas des fréquences supérieures à 60 cycles par seconde. Au-delà, l'ouverture simultanée des clapets d'aspiration et de refoulement entraîne une baisse appréciable du débit.

On a vérifié qu'au bout de 24 heures, l'équilibre entre le condensat et la vapeur était réalisé. On contrôle d'une part la composition de la vapeur par prélèvement à l'opercule de caoutchouc OC puis dosage chromatographique, on détermine d'autre part la composition globale des phases gazeuses et condensées du volume compris entre les vannes V_1 , V_2 et V_3 . Compte tenu des volumes morts on en déduit la composition de l'adsorbat.

L'analyse chromatographique (21) a été effectuée sur des colonnes, remplies de Célite C_{22} imprégnée de dinonyl-phtalate, montées sur un chromatographe 800 Perkin-Elmer associé à un enregistreur SEFRAM et à un intégrateur.

3 - Résultats expérimentaux

Nous avons choisi le mélange binaire benzène-cyclohexane. Le titre azéotropique nous a paru le plus favorable car il évite les effets d'enrichissement dans les évaporateurs.

Les principales caractéristiques physiques sont consignées dans le tableau I.

Tableau I

	masse molaire	Température d'ébullition ° Celsius	Tension superficielle dyne.cm ⁻¹ à 22°C	Volume molaire cm ³ .mole ⁻¹ à 20°C	Diamètre moléculaire Angströms
Benzène C ₆ H ₆	78	80,2	28,8	88,5	5,5
Cyclo- hexane C ₆ H ₁₂	84	80,8	24,7	107,8	6,1
Azéotrope		78,6	25,6		

L'azéotrope contient 0,502 mole de benzène.
Chaleur de mélange : 200 cal.mole⁻¹.

Des données plus détaillées sur le mélange considéré
peuvent être trouvées dans la littérature (22 - 25).

On peut calculer à partir de la relation de KELVIN (26)

$$\text{Log } \frac{P}{P_o} = -2 \frac{\sigma}{r} \cdot \frac{V}{RT}$$

les rayons de ménisque correspondant à la pression relative moyenne
 P/P_o définie par la relation :

$$\frac{P}{P_o} = \frac{\frac{P_1 + P_2}{2}}{\frac{P_{o1} + P_{o2}}{2}}$$

Les courbes de tension de vapeur des deux corps purs diffèrent peu dans la plage de température considérée. La valeur de P est peu différente des pressions partielles réelles.

La transformée de FRENKEL-HALSEY-HILL (27) appliquée aux isothermes des corps purs permet de déterminer le nombre de couches physisorbées à une pression relative donnée.

Les résultats obtenus pour le mélange considéré sont consignés dans le tableau II, où apparaissent d'une part, la composition de l'adsorbat déterminée expérimentalement et d'autre part, la composition des couches d'ordre i calculée en tenant compte des volumes respectifs de celles-ci.

On remarque que les adsorbats sont d'autant plus riches en benzène que la saturation est faible. On constate aussi que la phase adsorbée ou condensée est plus riche en constituant qui manifeste la plus forte chaleur isostérique d'adsorption.

$\frac{P}{P_0}$	rayon de Kelvin moyen	composition moyenne de l'adsorbat	nombre de couches adsorbées	composition des couches successives
0,25		+ 8,1 % C_6H_6	1	58,1 % C_6H_6
0,53	35 Å	6,2 %	2	54,3 %
0,67	50 Å	5,3 %	3	53,5 %
0,85	120 Å	4,5 %	6	52,8 %

Tableau II

DEFAY et PRIGOGINE (19) avaient proposé de vérifier expérimentalement leur formule au moyen de corps microporeux. Il nous semble que la variation de composition n'est pas sous la dépendance directe du rayon de courbure du ménisque condensat-gaz.

La figure II.2 représente les isothermes d'adsorption à 26°C des deux corps purs et de l'azéotrope.

II - EQUILIBRE DES CONDENSATS ET DE LA PHASE LIQUIDE

L'adsorption à l'interface solide-liquide diffère, malgré certaines analogies, de l'adsorption à l'interface solide-vapeur. Dans le premier cas la surface du solide est toujours entièrement couverte, alors que dans le deuxième cas le taux de recouvrement varie avec la pression relative de la vapeur.

SHAY et son équipe (28) effectuent une étude comparative de l'équilibre entre le condensat et la phase liquide binaire et de l'équilibre liquide-vapeur. Dans l'hypothèse où la phase superficielle est constituée d'une couche unique de molécules, ils constatent que les coefficients d'activité, définis pour le mélange liquide, influent sur le type de l'isotherme, en particulier dans le cas où les potentiels d'adsorption des deux composants diffèrent peu l'un de l'autre.

NAGY et SHAY (29) font une étude thermodynamique de l'équilibre d'adsorption en phase liquide. Ils déterminent les conditions expérimentales permettant d'obtenir des isothermes reproductibles.

WALTER et STUART (30) supposent que l'adsorption a lieu en couches multiples et que le volume résiduel des pores est rempli par la phase liquide initiale. Ils assimilent, en outre, les phases liquides et adsorbées à des solutions idéales.

KIPLING et collaborateurs (31) étudient l'équilibre d'adsorption à l'interface solide-liquide de mélanges binaires en présence de différents types d'alumine. Ils supposent que les interactions solide-molécules sont limitées à la couche unimoléculaire. Le benzène s'adsorbe préférentiellement au cyclohexane quelle que soit la concentration de la phase liquide.

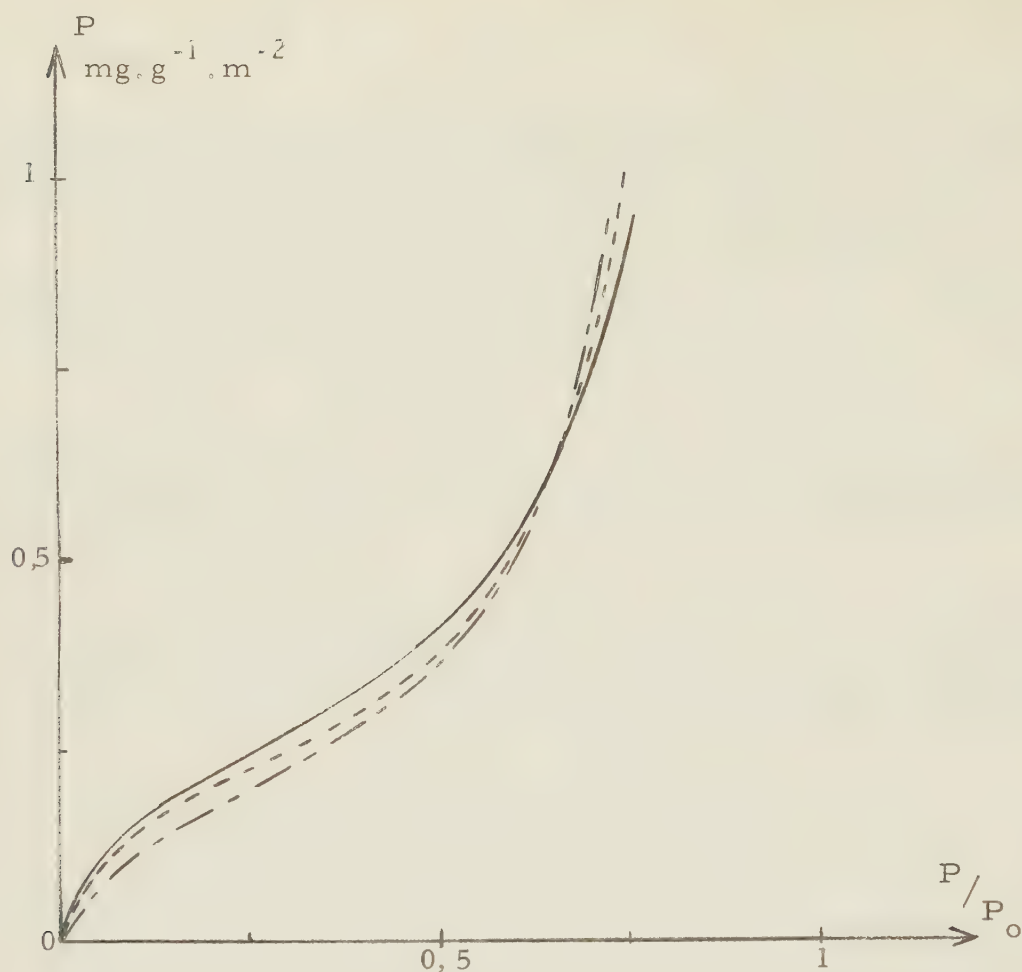


Figure II.2 - Isothermes d'adsorption sur alumine

- Benzène à 26°C
- - - Cyclohexane à 26,4°C
- . - . Azéotrope à 26,5°C

CONCLUSION

Nos essais précédents ont mis en évidence l'existence d'un adsorbat de composition différente de celle de la phase vapeur initiale. Dans le prochain chapitre, nous allons étudier le comportement de ces couches de molécules lorsqu'un faible gradient de pression existe de part et d'autre de la paroi poreuse.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ENRICHISSEMENT DU MELANGE AZEOTROPIQUE

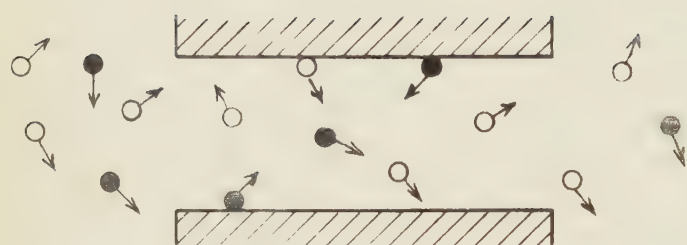
I - GENERALITES

Différents essais dynamiques peuvent être réalisés pour séparer un mélange binaire à travers une paroi poreuse.

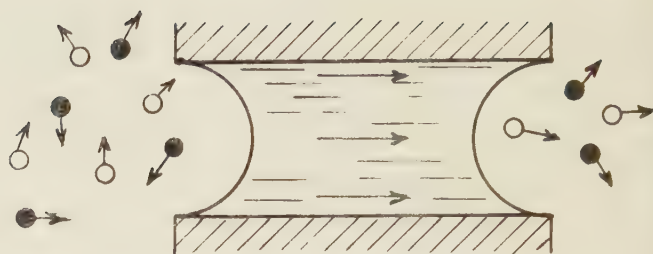
Le schéma 1 de la figure III.1 est relatif à l'enrichissement par effet de masse en régime moléculaire ou de Knudsen. La phase adsorbée participe au débit global dans le schéma 2, tandis que le schéma 3 met en oeuvre le condensat capillaire. Dans ces trois processus les phases amont et aval sont à l'état vapeur.

Le schéma 4 correspond à la séparation en phase totalement liquide.

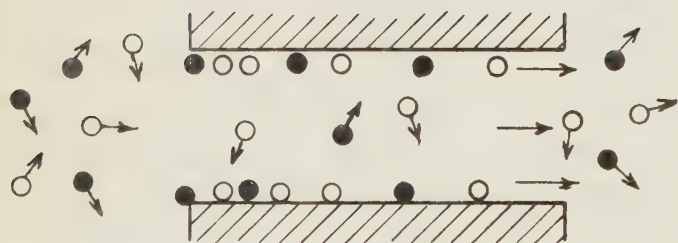
Nos essais ont porté principalement sur le schéma 2, le schéma 3 et le schéma 4. Ils mettent en oeuvre une paroi d'alumine frittée identique à celle que nous avons utilisée pour étudier les phénomènes d'adsorption.



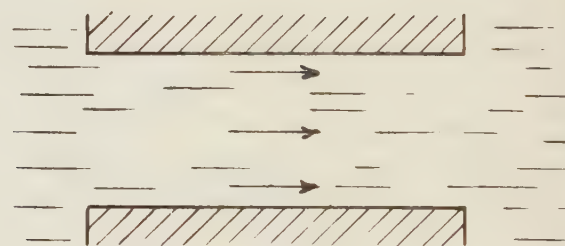
① Ecoulement par diffusion gazeuse



③ Ecoulement du condensat



② Ecoulement en phase adsorbée



④ Ecoulement en phase totalement liquide

Figure III . 1. Divers types d'écoulements à travers un pore.

II - SEPARATION PAR DIFFUSION GAZEUSE

Actuellement, les lois physiques régissant l'écoulement des gaz dans les corps poreux sont assez bien connues. L'enrichissement d'un mélange gazeux en l'un de ses constituants n'est important que pour le domaine de pression où le libre parcours moyen des molécules est supérieur au rayon des pores. On définit l'efficacité de séparation par le rapport de l'enrichissement obtenu en constituant léger à l'enrichissement idéal déterminé par les débits des deux constituants.

Diverses formules (32 - 33) permettent de calculer l'efficacité de séparation d'après les données expérimentales.

Afin d'étudier le rôle de la phase adsorbée nous avons réduit la part de l'écoulement dû à la diffusion gazeuse en mettant en oeuvre des différences de pression aussi faibles que possible de part et d'autre de la paroi poreuse.

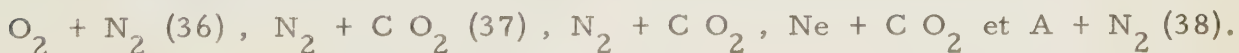
Pour le mélange d'hydrocarbures considéré, l'efficacité de séparation par effet de masse déterminée par la formule de MASSIGNON (34) serait :

$$S = 0,01$$

III - SEPARATION PAR DIFFUSION EN PHASE ADSORBEE ET PAR ECOULEMENT DU CONDENSAT CAPILLAIRE

Un certain nombre d'expérimentateurs ont mis en évidence des effets positifs ou négatifs sur le transfert de masse, suivant le couple solide-vapeur étudié, les pressions relatives et la température.

EYRAUD et collaborateurs (35) ont noté la contribution importante de la phase adsorbée au débit lors des études de la diffusion de la vapeur d'eau à travers l'alumine. D'autres auteurs ont analysé le comportement d'un mélange binaire constitué d'un gaz permanent et d'une vapeur, vis à vis d'une paroi perméable :



KAMMERMEYER (39) a étudié l'enrichissement, en phase vapeur, de onze mélanges azéotropiques à travers le verre poreux en mettant en oeuvre une différence de pression importante entre les deux faces de la membrane.

SAPET (40 - 41) a noté la contribution de la phase adsorbée à l'effet séparatif pour des mélanges H_2O - DH_2O ; azote - n pentane ; azote - isopentane et azote - n pentane - isopentane.

IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RESULTATS

L'appareillage de la figure III.2 réalisé entièrement en verre pyrex ou en acier inoxydable comporte essentiellement deux circuits. Le circuit amont comprend l'évaporateur thermostaté à la température T et la pompe volumétrique décrite au chapitre II. Le circuit aval se termine par un piège immergé dans l'air liquide, une vanne aiguille VA permet d'obtenir la différence de pression désirée de part et d'autre du corps poreux. La pompe de circulation assure un débit de 60 litres-heure avec des fluctuations de pressions inférieures à 0,1 mm de mercure. Ces oscillations sont acceptables vis à vis de la différence de pression de 1 à 2 mm de Hg mise en jeu pour créer l'écoulement de la phase adsorbée, elles ne doivent pas perturber l'équilibre vapeur-adsorbat. Un manomètre différentiel à mercure et un manomètre absolu métallique donnent les pressions. L'ensemble du séparateur est logé dans une enceinte thermostatée à la température T_3 supérieure à celle de l'évaporateur pour éviter la condensation.

Comme précédemment, les analyses au niveau de l'évaporateur et du piège ont été faites par chromatographie en phase gazeuse. Les prélèvements sont effectués lorsque le régime permanent est atteint : c'est-à-dire après quatre heures de fonctionnement. Nous avons utilisé un piège en pyrex à doigts multiples. La mise hors-circuit d'un doigt est effectuée à l'aide d'un chalumeau ; l'équilibre dynamique du système n'est pas ainsi perturbé. Chaque essai a donné lieu au minimum à cinq analyses des deux mélanges.

Pour une température de membrane donnée, nous avons fait diffuser le mélange gazeux benzène-cyclohexane, de titre azéotropique, à diverses pressions relatives dans des conditions de faible coefficient de partage :

$$\frac{\text{débit massique diffusé}}{\text{débit massique amont}} = \frac{1}{500}$$

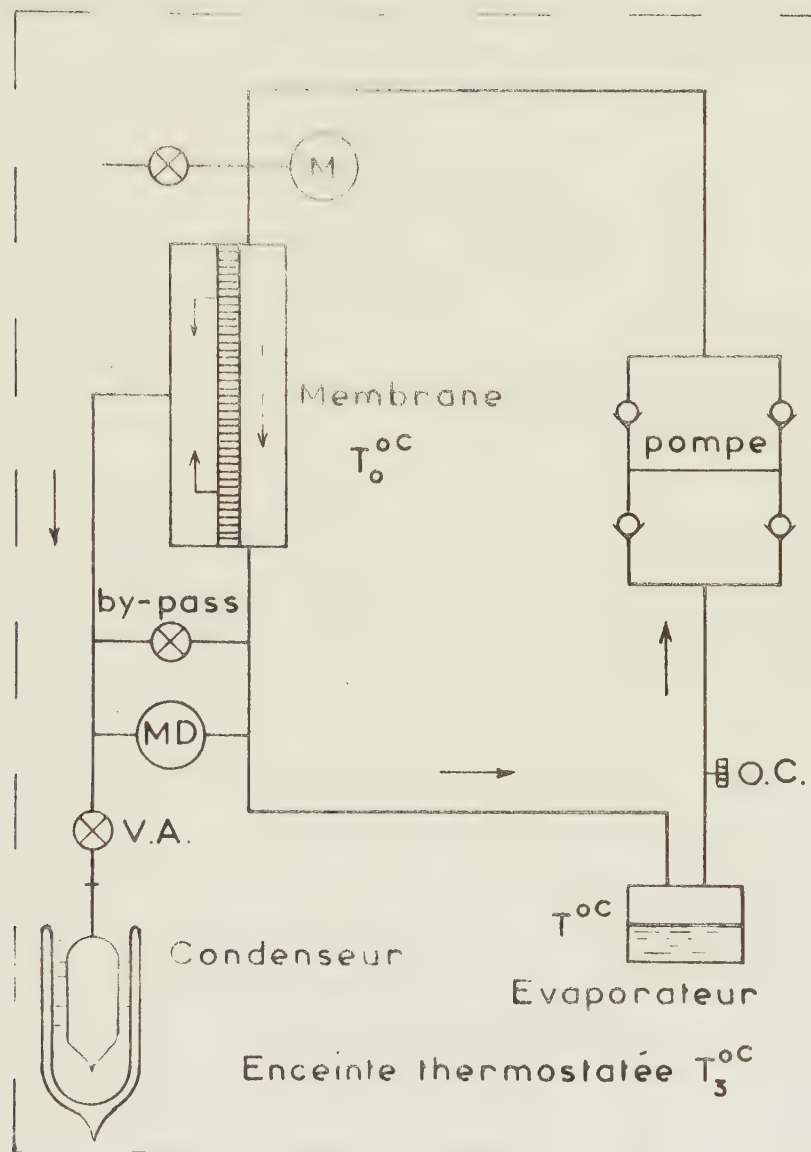


Figure III. 2 : Diffuseur

La figure III.3 indique les variations du facteur de séparation f , pour diverses températures de membrane, en fonction de la pression relative, f est donné par la relation :

$$f = \frac{C}{1 - C} \cdot \frac{1 - N}{N}$$

C : concentration après diffusion du constituant qui s'enrichit ;

N : concentration à l'amont de ce même constituant.

Le tableau III résume les conditions expérimentales pour une température de membrane de 30°C.

T°C membrane	P _o mm Hg	P mm Hg	P/P _o	Δp mm Hg	f
30	118	103	0,875	0,4	1,14
"	"	101,5	0,86	1	1,126
"	"	87	0,74	1	1,09
"	"	84	0,715	0,3	1,08
"	"	76	0,65	0,5	1,08
"	"	67,5	0,57	0,4	1,09
"	"	62,3	0,53	0,3	1,10
"	"	47,5	0,40	0,4	1,135
"	"	30	0,255	0,4	1,15
"	"	21	0,18	0,5	1,14

Tableau III

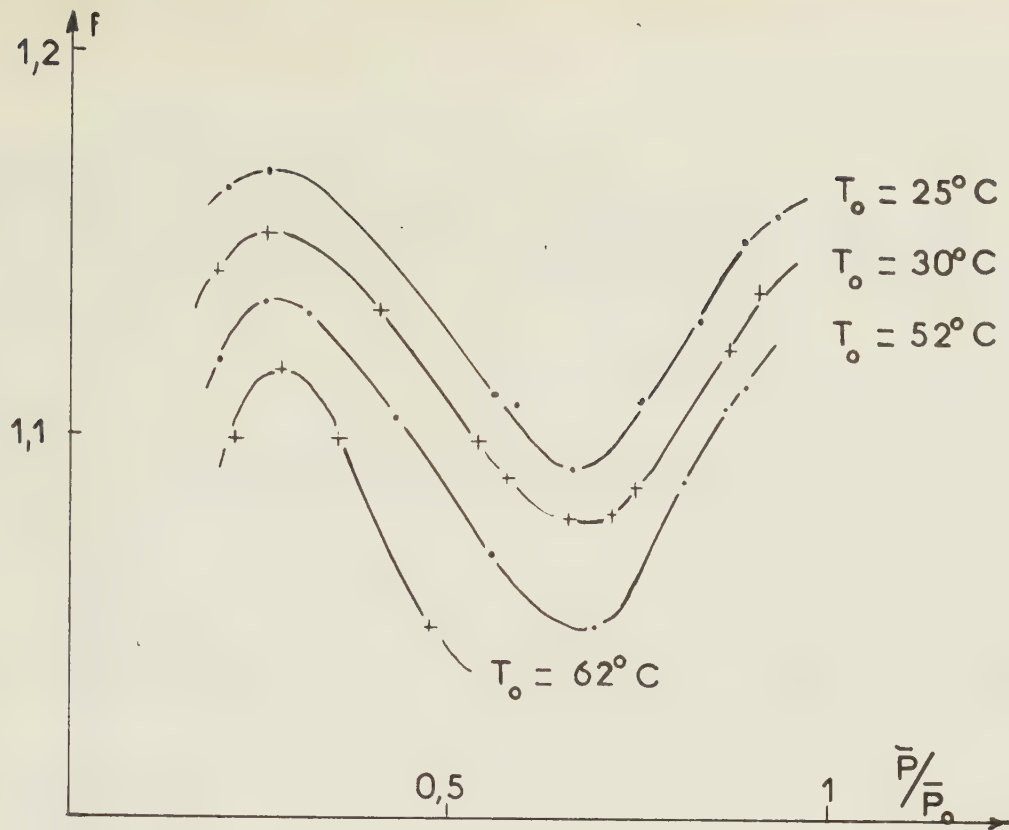


Figure III. 3 : Facteur de séparation en fonction de la pression relative à différentes températures.

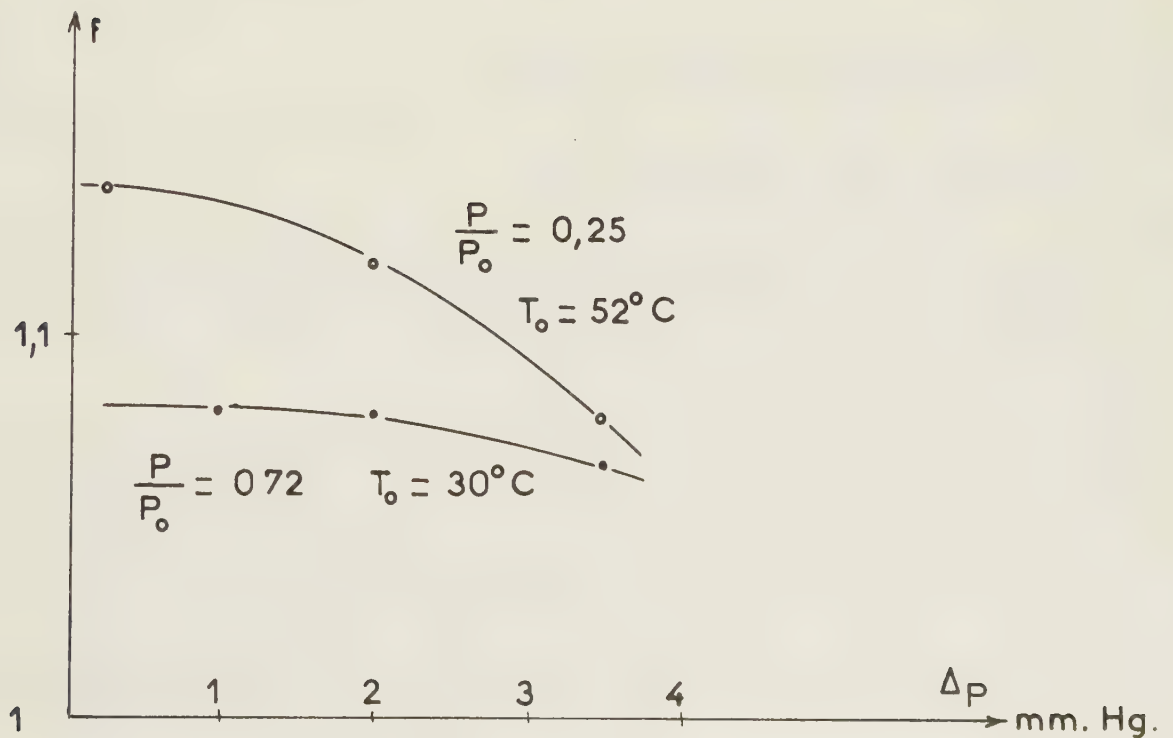


Figure III. 4 : Influence de la différence de pression (amont-aval) sur la séparation.

Dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,5, on note un maximum d'efficacité de séparation pour une pression relative correspondant approximativement à une couche unimoléculaire. SAPET et collaborateurs (40 - 41) ont noté ce maximum lors de la séparation des mélanges H_2O - DH_2O et azote - n pentane - isopentane à travers des membranes d'alumine.

Bien que l'adsorbat ait une composition moyenne plus riche en benzène, la composition de la phase aval manifeste un enrichissement en cyclohexane.

Pour les pressions relatives élevées, provoquant la condensation capillaire, l'écoulement du condensat et de la phase adsorbée (de composition moyenne plus riche en benzène) provoque un enrichissement en cyclohexane du compartiment aval

Dans ces deux domaines distincts, nous remarquons qu'une élévation de la température de membrane entraîne une diminution du facteur de séparation. Par ailleurs, la mise en oeuvre de différences de pressions amont-aval croissantes s'accompagne d'un effet séparatif moindre (figure III.4).

V - SEPARATION EN PHASE LIQUIDE

Divers auteurs ont mis en évidence des possibilités de séparation en milieu totalement liquide.

KAMMERMEYER (42) sépare sur verre pyrex des mélanges binaires réalisés avec les constituants suivants : acétate d'éthyle, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, alcool éthylique, benzène, alcool méthylique et eau.

SOURIRAJAN (43) sépare sur une membrane microporeuse d'acétate de cellulose ou de polyéthylène des mélanges binaires d'heptane normal - alcool éthylique, n heptane - xylène et alcool éthylique - xylène. En imprégnant la masse poreuse de composés fluorocarbures, il observe des inversions du taux d'enrichissement. Il énonce les conclusions suivantes : "le mécanisme qui préside aux phénomènes observés est sous la dépendance d'effets d'interface solide-liquide". "La nature chimique de la surface de la membrane détermine le sens de la séparation pour un mélange donné"

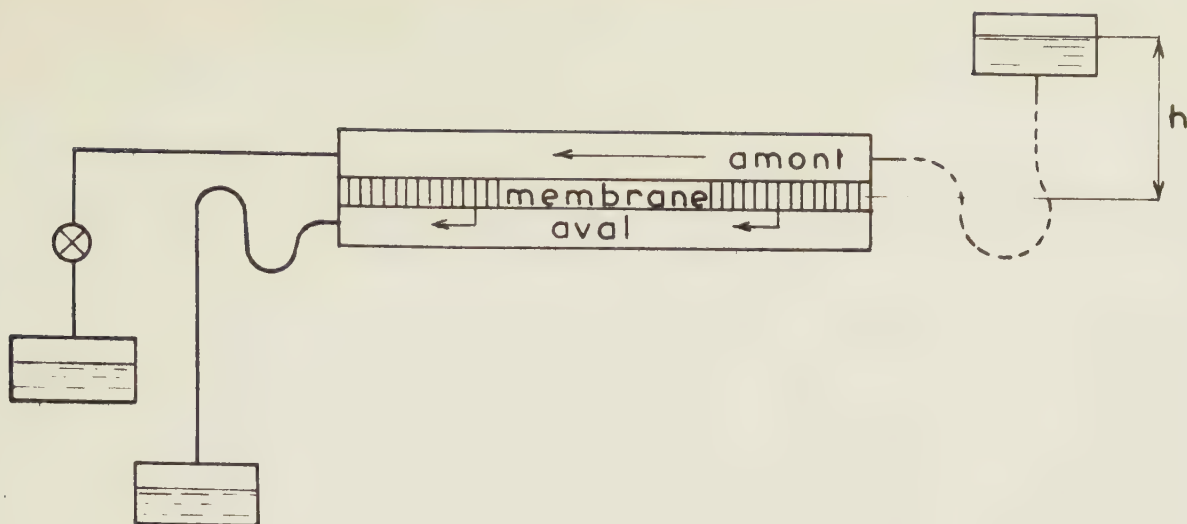


Figure III. 5 : Dispositif de séparation en phase liquide.

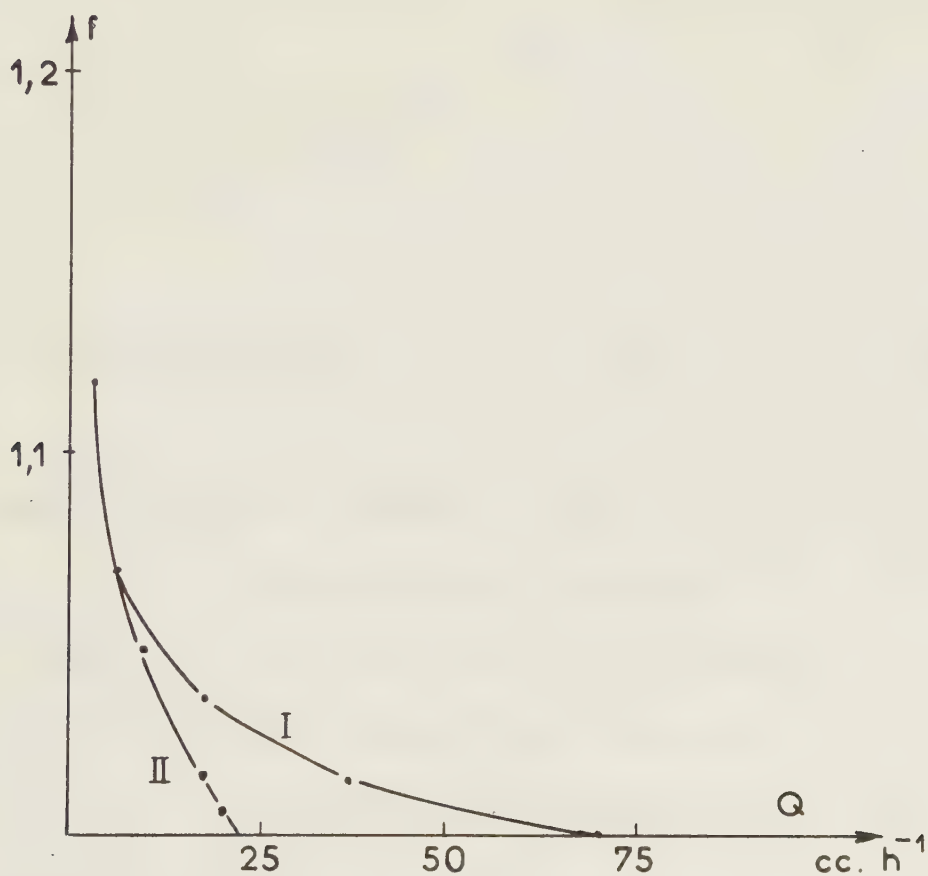


Figure III. 6 : Facteur de séparation en fonction du débit.

I Etude isotherme.

II Etude isobare.

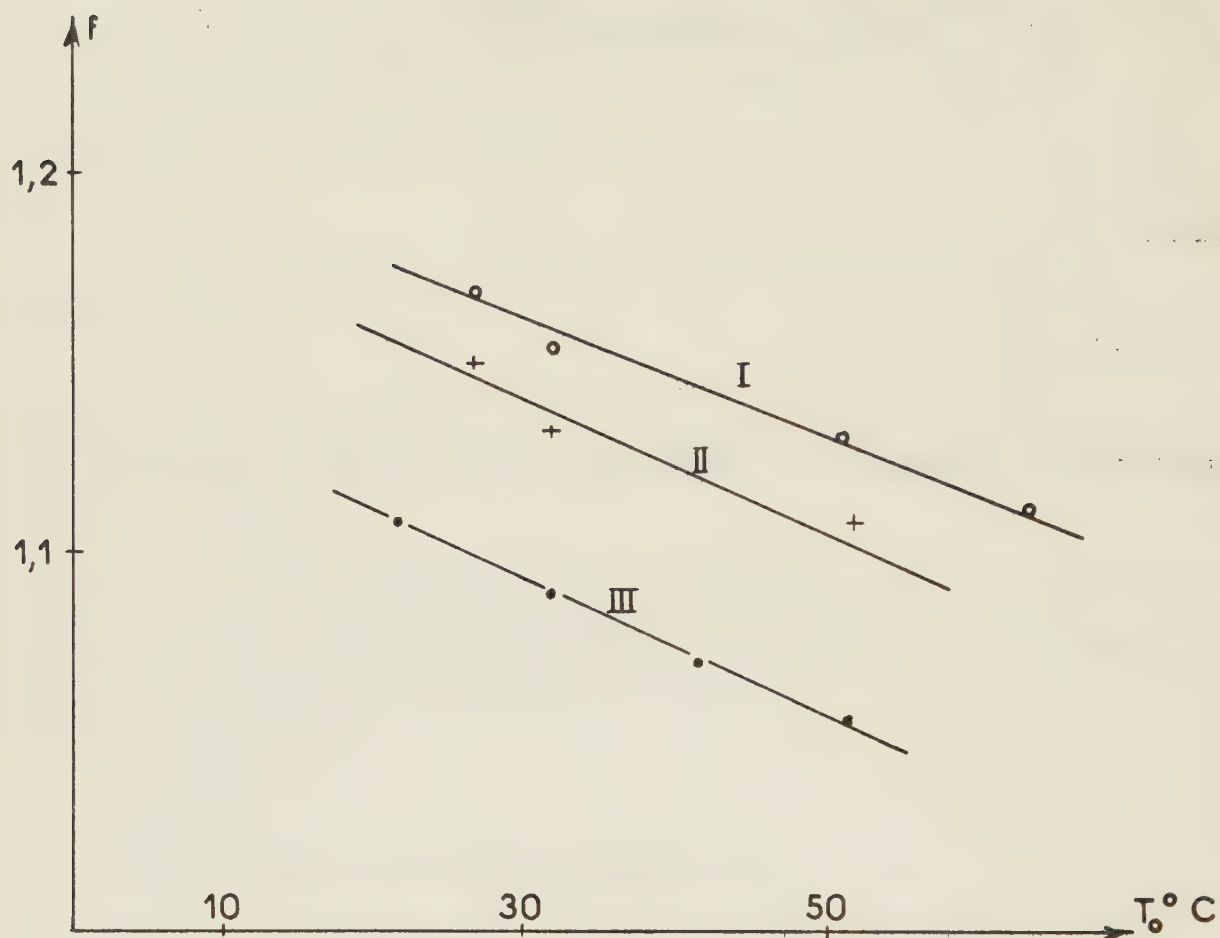


Figure III. 7. : Influence de la température de membrane sur le facteur de séparation.

- I diffusion en phase adsorbée $P/P_0 = 0,25$
- II écoulement du condensat capillaire $P/P_0 = 0,87$
- III écoulement liquide $P/P_0 = 1$

SOURIRAJAN (44) étudie la séparation des solutions aqueuses de divers sels minéraux sur des membranes de cellulose.

Nous avons fait diffuser le mélange azéotropique benzène-cyclohexane, en phase liquide, à travers une membrane d'alumine frittée identique à celles utilisées précédemment. L'appareillage mis en oeuvre est schématisé par la figure III.5 . Afin d'obtenir plus rapidement le régime permanent les volumes morts du circuit aval sont réduits au minimum. Un réservoir de mise en charge permet de créer des pressions hydrostatiques différentes. Le coefficient de partage dans tous nos essais est resté inférieur à un cinquantième. Le régime d'équilibre dynamique est obtenu en deux heures.

Les courbes I et II de la figure III.6 traduisent les variations du facteur de séparation en fonction du débit. La courbe I est relative à l'étude isotherme de la séparation. L'accroissement de débit s'obtient en augmentant la hauteur de mise en charge tout en maintenant la température de l'ensemble à 25°C. La courbe II représente l'efficacité de séparation isobare. La hauteur de mise en charge étant maintenue constante, l'élévation de température de l'ensemble provoque un accroissement du débit. L'étude comparée de ces deux courbes permet de déduire l'influence de la température sur la séparation à débit constant.

Sur la figure III.7 nous avons indiqué les variations de l'enrichissement en cyclohexane en fonction de la température de membrane dans les trois modes de séparation mis en oeuvre.

Dans le prochain et dernier chapitre, nous allons essayer d'interpréter nos résultats en les plaçant dans un contexte plus général d'étude des phénomènes liés à l'adsorption.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

Des écarts ayant été observés à la loi d'écoulement moléculaire, divers mécanismes ont été imaginés pour en rendre compte.

BERMAN et LUND (45) expérimentant avec les gaz rares, attribuent l'écart observé à une interaction, entre les molécules et la paroi, qui mettrait en défaut la loi de réflexion diffuse selon laquelle toute molécule frappant une paroi s'y adsorbe et est réémise dans une direction quelconque.

On peut émettre les hypothèses suivantes (34) :

- sans changer de site, la molécule adsorbée pourrait être réémise dans certaines directions privilégiées, par exemple dans celles qui correspondent à la loi de réflexion spéculaire.
- il pourrait aussi y avoir migration superficielle de la molécule adsorbée sur la paroi d'un pore avant sa réémission. En raison de l'agitation thermique des atomes d'une paroi, il est très peu probable, en effet, que les molécules restent en un même site. Elles peuvent migrer superficiellement soit par adsorptions-désorptions successives, soit par écoulement en phase adsorbée.

P. EYRAUD (46 - 47 - 48) observant la diffusion de l'eau à travers une membrane d'alumine interprète la courbe de perméabilité obtenue (figure IV.1) ainsi : les premières molécules d'eau adsorbées

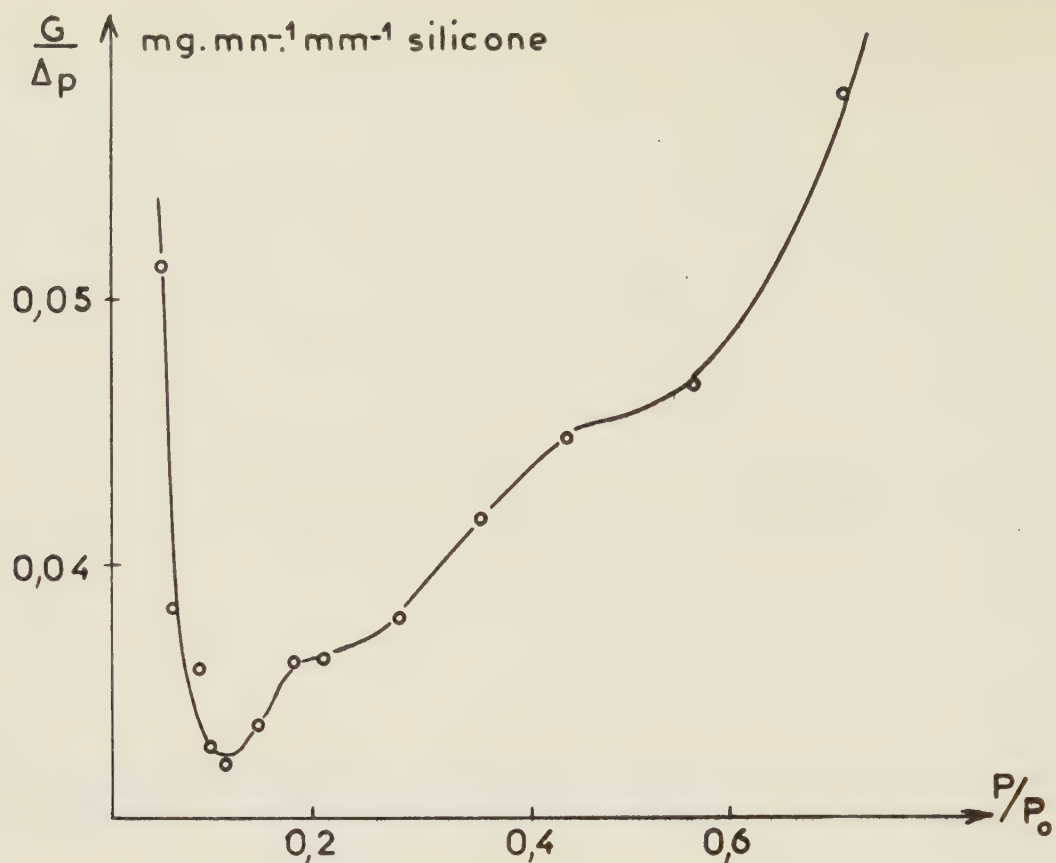


Figure IV.1 : Débit de la vapeur d'eau à travers une paroi d'alumine en fonction de la pression relative.

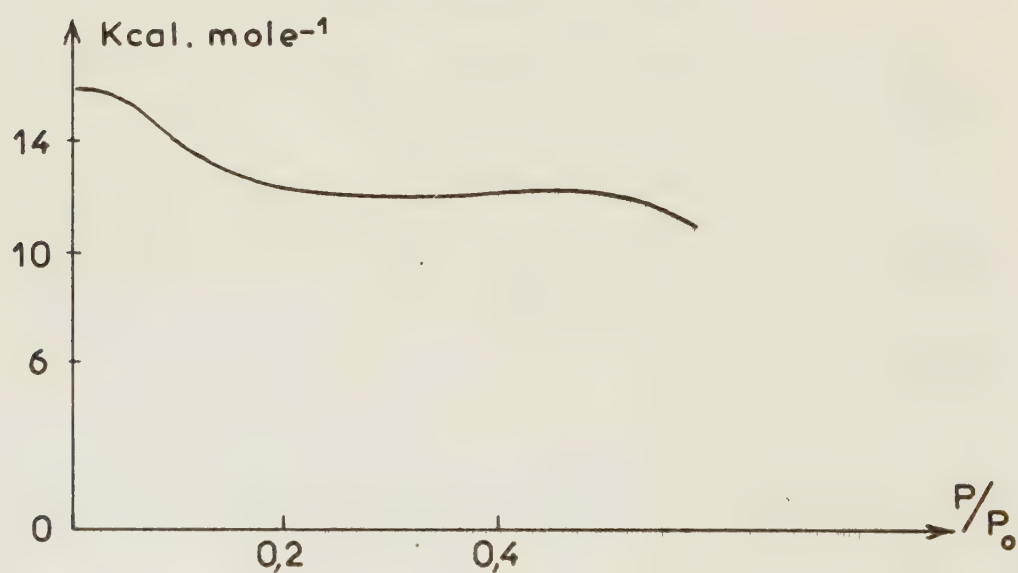


Figure IV.2. : Chaleur d'adsorption de l'eau sur l'alumine en fonction de la pression relative.

sont liées rigidement à la paroi ; elles réduisent le débit de la vapeur par diminution du rayon de pore. Les molécules suivantes sont très mobiles et contribuent activement au débit total. Ce fait est étayé par les mesures microcalorimétriques (2) d'adsorption physique (figure IV.2). La première demi-couche s'adsorbe avec une énergie supérieure de 25 %. La constante diélectrique du matériau (2) manifeste la même particularité à la même pression relative de vapeur (figure IV.3) : la première partie de la courbe correspond à de fortes énergies de liaison (figure IV.4.) empêchant les molécules adsorbées de s'orienter dans le champ électrique.

Ces différents travaux montrent que la surface de l'alumine ne peut être considérée comme homogène. L'interprétation de nos résultats est basée sur le comportement différent des deux espèces de molécules vis à vis de la surface. Les sites d'adsorption préférentielle sont occupés soit par les molécules les plus polaires ou les plus polarisables ; soit par les molécules les plus facilement condensables. Dans notre cas, le benzène présentant la plus forte chaleur isostérique d'adsorption constitue sur la paroi une sorte de gel à travers lequel ou au-dessus duquel s'écouleraient les autres molécules.

L'étude de la configuration de l'adsorbat (chapitre I) permet de penser que, même quand la couche unimoléculaire est complète, le cyclohexane bénéficie d'une mobilité supérieure. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé la chromatographie d'adsorption pour déterminer le rapport des temps de rétention des deux espèces (21). Les isothermes non linéaires entraînent pour des quantités injectées croissantes une diminution des temps de rétention, diminution plus importante que pour le benzène que pour le cyclohexane. L'élévation de la température diminue la sélectivité de la colonne (figure IV.5). Les colonnes utilisées, de diamètre intérieur quatre millimètres, contiennent 3,5 grammes de particules d'alumine inférieures à 500 microns.

La corrélation entre les énergies d'adsorption, en chromatographie, et les propriétés diélectriques des molécules a été étudiée par ARNOLD (49). Il remarque que, si les molécules ne possèdent pas de moment dipolaire, ce sont celles qui sont le plus polarisables qui s'adsorbent le plus énergiquement sur l'alumine.

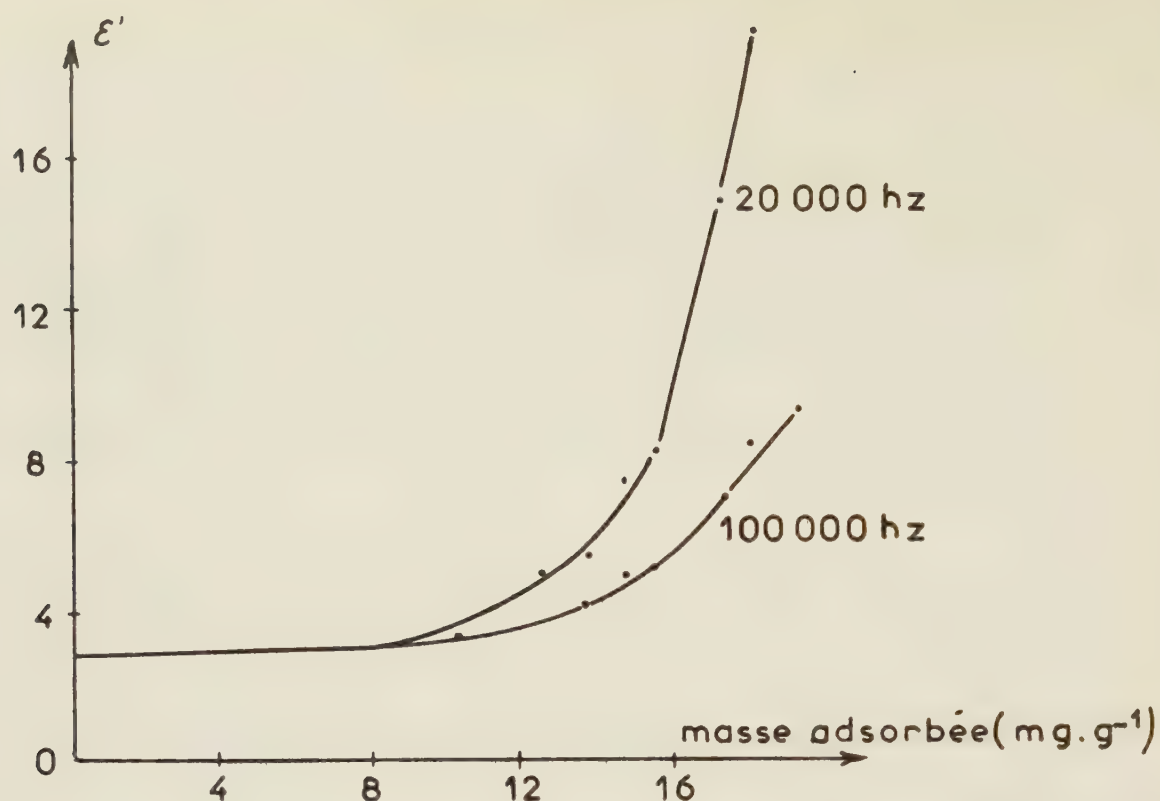


Figure IV.3 : Variation de la constante diélectrique d'une pastille d'alumine en fonction de la masse d'eau adsorbée.

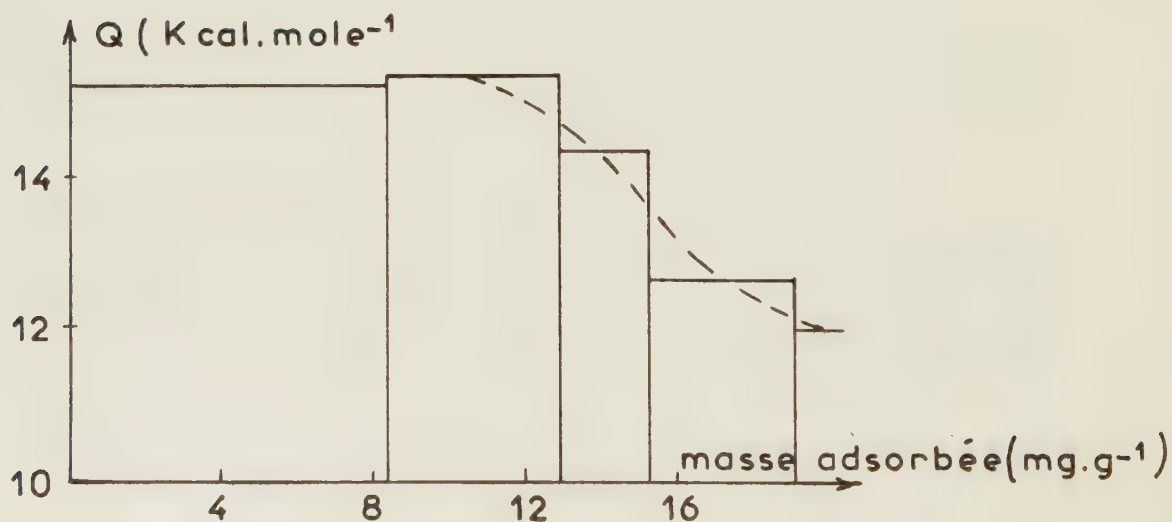


Figure IV.4 : Chaleur d'adsorption d'eau sur l'alumine en fonction de la masse adsorbée.

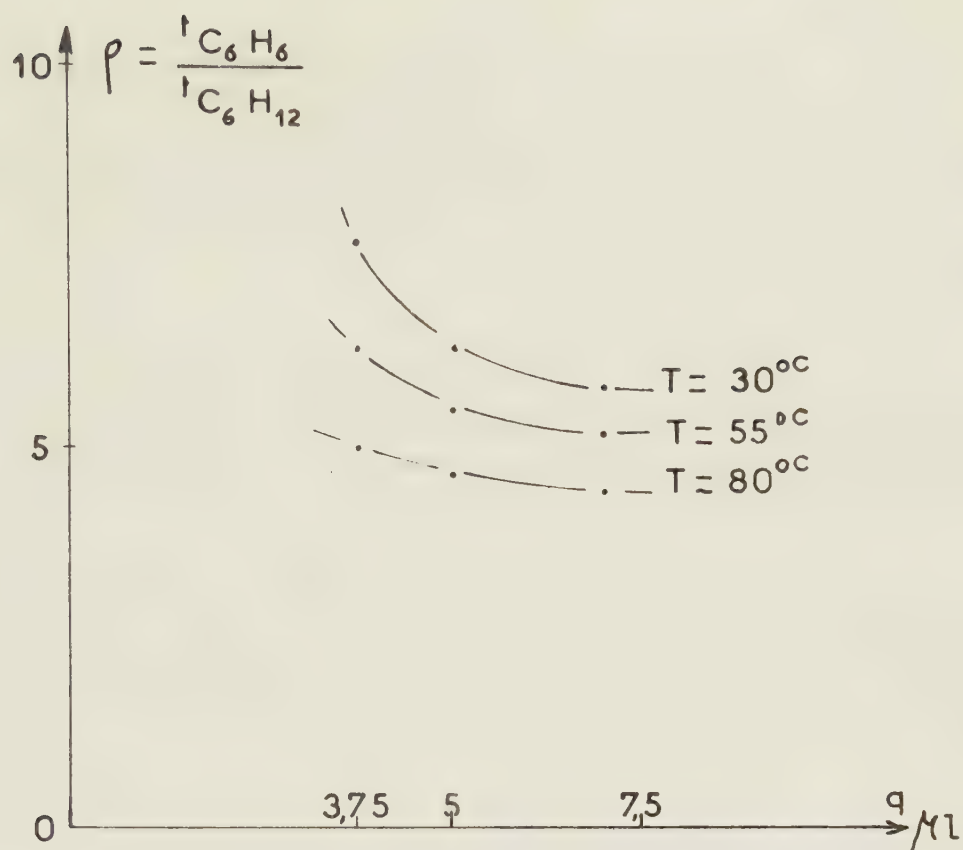


Figure IV. 5 : Chromatographie d'adsorption :
rapport des temps de rétention
en fonction de la quantité injectée

L'effet séparatif étant ainsi interprété, sa diminution au-delà de la couche unimoléculaire peut être attribuée soit à l'atténuation des interactions solide-benzène pour les couches ultérieures, soit au fait que ces nouvelles molécules entraînent un changement d'état de l'adsorbat. M. EYRAUD (2) émet une hypothèse identique lors de l'interprétation de la variation de la constante diélectrique en fonction de la masse d'eau adsorbée.

L'enrichissement observé, dans le cas de l'écoulement du condensat capillaire, ne peut s'expliquer par la variation du coefficient de volatilité relative en fonction du rayon de courbure des interfaces. Par contre on peut invoquer l'écoulement de la phase adsorbée à l'embouchure des capillaires.

L'enrichissement du cyclohexane, observé lors de la séparation en phase totalement liquide, peut être attribué comme l'a suggéré SOURIRAJAN (43 - 44) à l'interface solide-liquide et à la participation de l'adsorbat au débit global. L'effet de cette couche limite diminue lorsque le débit augmente (figure III.6).

Il nous semble donc, que quel que soit le mode de séparation, le rôle de la phase adsorbée soit très important. L'influence identique de la température sur la séparation (figure III.7) confirme notre interprétation.

REMARQUES

Si les pores sont si petits que les premières molécules adsorbées bouchent totalement les pores, les effets d'enrichissement peuvent être inférieurs ou inversés par rapport à ceux que nous avons observés.

Quand on utilise des membranes poreuses constituées de substances organiques macromoléculaires, nos conclusions peuvent être inversées si les molécules peuvent migrer à travers la structure moléculaire du support. Cette éventualité semble confirmée par les travaux sur la diffusion de mélanges liquides à travers des membranes plastiques non poreuses (50 - 52). L'effet séparatif observé dans ce cas, dépend de la solubilité et des coefficients de diffusion respectifs des constituants du mélange.

CONCLUSION

Les méthodes statiques d'étude de la phase adsorbée ne permettent pas à elles seules de prévoir tous les effets dûs à un régime dynamique (lorsque la différence de pression mise en jeu de part et d'autre de la membrane est très faible).

Les divers essais effectués et les variations identiques du facteur de séparation mettent en évidence la contribution importante de l'adsorbat à l'écoulement dans les trois processus de séparation utilisés. La mobilité supérieure du cyclohexane, fixé moins rigidement que le benzène sur l'alumine, semble être, pour le couple solide-vapeur étudié, le facteur prépondérant.

Les écoulements du condensat capillaire ou de la phase liquide, permettent d'obtenir des débits importants tout en ayant une efficacité de séparation voisine de celle obtenue lorsque l'adsorbat est seul en cause.

La chromatographie d'adsorption paraît être une technique pleine d'intérêt pour l'étude dynamique de l'écoulement de l'adsorbat. Elle doit permettre de déterminer les mobilités relatives des constituants du mélange.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. BRUNAUER, P.M. EMMETT et R. TELLER - J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 309
- (2) M. EYRAUD - Thèse LYON 1965
- (3) E.K. RIDEAL et B.M.W. TRAPNELL - Proc. Roy. Soc. 1951, A 205, 409
- (4) R.A. BEEBE et D.A. DOWDEN - J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 2912
- (5) J.H. de BOER - "The dynamical character of adsorption" Oxford Clarendon Press, 1953
- (6) S. BRUNAUER et L.E. COPELAND - A.S.T.M., Spec. Tech. Publ. U S A 1963, 340, 59 - 79
- (7) D.M. YOUNG et A.D. CROWELL - "Physical adsorption of gases" Butterworths scientifics publications, London, 1962
- (8) P. CHICHE - J. de Chimie Phys. 1962, 59, 375 - 411
- (9) Ch. et I. EYRAUD - Laboratoire 1955, 12, 1320
- (10) A.J. HALEY - J. Appl. Chem. 1963, 13, 392 - 399
- (11) D.M. YOUNG et A.D. CROWELL - "Physical adsorption of gases" Butterworths scientifics publications, London, 1962, 365 - 396
- (12) IBID - P. 396 - 404
- (13) W.K. LEWIS, E.R. GILLILAND, B. CHERTON et W.P. CADOGAN - Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 1319
- (14) IBID - Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 1326
- (15) V.S. KOMAROV et N.F. ERMOLENKO - Russ. J. of Phys. Chem. 1961, 35, 4 - 6
- (16) SZEPEZY, ILLES et BENEDEK - Acta. Chim. Hung. 1963, 35, 245
- (17) J.N. REEDS et K. KAMMERMEYER - Ind. Eng. Chem. 1959, 51, 707
- (18) L.D. ETHERINGTON, R.E.D. HANEY, W.A. HERBST et H.W. SCHEELINE - Amer. Inst. Chem. Engrs., 1956, 2, 65

- (19) R. DEFAY et I. PRIGOGINE - "Tension superficielle et adsorption"
Ed. Desoer, Liège, 1951, p. 210 - 226
- (20) C. MARTY et C. EYRAUD - Coll. Int. du C.N.R.S. n° 160 Paris
avril 1966
- (21) A.I.M. KEULEMANS - "Gas chromatography" Reinhold publishing
Corporation, New-York, 1960
- (22) J. DARMOIS, R. DARMOIS - J. Chim.-Phys., Phys. Chim. Bio.,
1964, 61, 830 - 835
- (23) S.E. WOOD et A.E. AUSTIN - J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 480-483
- (24) A.V. RATNAM, C.V. RAO et P.S. MURTI - Ch. Engng. Sci. G.B.
1962, 17, 392 - 396
- (25) A.R. RICHARDS et E. HARDGREAVE - Ind. Eng. Chem. 1944, 36, 805
- (26) P. CARMAN - "Ecoulement des gaz à travers les milieux poreux"
Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires 1962
- (27) C. PIERCE - J. Phys. Chem. 1960, 64, 1184 - 1187
- (28) G. SHAY, L. GY NAGY et T. SZEKRENYESY - Period. Polytech.
Budapest, 1962, 6, 91 - 111
- (29) L. GY NAGY et G. SHAY - Acta. Chim. Hung. 1963, 39, 365 - 390
- (30) J.F. WALTER et E.B. STUART - A.I. Ch. Journal, 1964, 10, 889-893
- (31) J.J. KIJPLING et D.B. PEAKALL - J. Chem. Soc. 1956, 4828-4840
- (32) R. PRESENT et J. DE BETHUNE - Phys. Rev., 1949, 75, 1050
- (33) D. MASSIGNON - Proc. of Int. Symp. on isotopes separation, Noth
Holland Company, 1958, p. 526
- (34) D. MASSIGNON - J. de Chim. Phys., 1963, 60, 267 - 276
- (35) C. EYRAUD, P. EYRAUD, J.C. SAPET, C. DANEYROLLE et F. CORBET
VIIe Journées d'hydraulique, Paris, 1962, question VI a, rapport n° 2
- (36) E.H. REISENFELD et T.L. CHANG - Ark. Kemi. Min. Geol., 1937
séries A 12 , n° 19
- (37) WIKE et KALLENBACK - Kolloid Zeitschr. 1941, 97, 135
- (38) R. ASH, R.H. BARRER et C.G. POPE - Proc. Roy. Soc. , London,
1963, séries A, 271, 19
- (39) D.H. HAGERBAUMER et K. KAMMERMEYER - Chem. Eng. Prog.
Symposium séries 1954, 50, 25 - 44

- (40) J.C. SAPET - Thèse Lyon, 1962
- (41) C. EYRAUD, J.C. SAPET et C. DANEYROLLE - Bull. Soc. Chim.
Fr., 1963, p. 285
- (42) K. KAMMERMEYER et D.H. HAGERBAUMER - A.I. Ch. E. Journal,
1955, 1, 215 - 219
- (43) S. SOURIRAJAN - Nature, 1964, 203, 1348 - 1349
- (44) S. SOURIRAJAN - J. Appld. Chem., 1964, 14, 506 - 513
- (45) A.S. BERMAN et L.M. LUND - L'utilisation de l'énergie atomique
à des fins pacifiques, Genève, 1958, communiqué p. 271
- (46) C. EYRAUD, P. EYRAUD, P. PLURIEN, Y. TRAMBOUZE, R. COUR-
TIAL - C.R. Acad. Sci., 1958, t. 246, 3005 - 3007
- (47) P. EYRAUD - C.R. Acad. Sci. 1961, t. 252, 3386 - 3388
- (48) P. EYRAUD - Thèse Lyon, 1963
- (49) ARNOLD - J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1911
- (50) R.C. BINNING, R.J. LEE, J.F. JENNINGS et E.C. MARTIN - Ind.
Eng. Chem., 1961, 53, 1 - 45 - 50
- (51) A.S. MICHAELS, R.F. BADDOUR, H.J. BIXLER et C.Y. CHOO -
Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Devel, 1962, 1, 1, 14 - 25
- (52) H. RENON et Ph. TEYSSIE - Rev. Inst. Fr. Pétrole, 1963, n°7 - 8
p. 996 - 1011

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PROCEDES INDUSTRIELS DE RETENTION DES POUSSIÈRES

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. C. EYRAUD

Président

Vu et approuvé :

B. CLAUDEL)

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Y. TRAMBOUZE)

Examineurs

J. BRACONNIER

J. JOUBERT)

D. MASSIGNON)

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 27 Juin 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

Report of the Board of Directors

REPORT OF THE BOARD OF DIRECTORS

1917-18-19

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

Report of the Board of Directors

